

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 23 • HEFT 6 • AUGUST 1935

## *Die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien komprimierter Gase*

*I. Experimenteller Teil. CO<sub>2</sub>*

*Von J. Weiler*

(Mit 7 Figuren)

### **Einleitung und Problemstellung**

Im Streuspektrum eines Gases werden die Rotationsramanlinien<sup>1)</sup> als äquidistante Linienfolge — deren gegenseitige Abstände mit der Größe des Trägheitsmoments abnehmen — zu beiden Seiten der primär eingestrahnten Frequenz beobachtet. Genügt das Auflösungsvermögen — eine streng monochromatische Erregerfrequenz vorausgesetzt — des Spektralapparats nicht, so beobachtet man zu beiden Seiten der Primärlinie eine breite Bande<sup>2)</sup>, deren Intensitätsverlauf der Einhüllenden<sup>3)</sup> der Intensitätsmaxima der einzelnen nicht aufgelösten Linien entspricht. Das Charakteristische dieser Intensitätsverteilung ist je ein Maximum zu beiden Seiten der Primärlinie, welches dem bei der Versuchstemperatur entsprechenden maximal besetzten Rotationsniveau entspricht.

Im Gegensatz hierzu zeigen die in Flüssigkeiten beobachteten diffusen Banden<sup>4) bis 10)</sup> eine von den theoretischen Voraussagen völlig abweichende Intensitätsverteilung: nämlich einen von der Anisotropie des Flüssigkeitsmoleküls abhängigen Intensitätsabfall<sup>5)</sup>, aber kein Maximum trotz genügender Auflösung. Dieser experimentelle Befund ist nicht verwunderlich, da in einer Flüssigkeit wegen der Wechselwirkung der Moleküle, mehrere Ursachen eine Änderung der Intensitätsverteilung hervorrufen können. Wegen der beschränkten Möglichkeit, die Versuchsbedingungen an den Flüssigkeiten zu variieren, ist von solchen Versuchen<sup>10)</sup> eine weitere Aufklärung nicht zu erwarten. Aussichtsreicher ist offensichtlich die Untersuchung an komprimierten Gasen, bei denen leicht eine Variable, die Dichte, durch Änderung des Druckes, in weiteren Grenzen geändert werden kann. Gasförmige Kohlensäure erwies sich zu diesen Versuchen besonders geeignet. Einerseits ist wegen der einfachen Struktur des Moleküls die Intensitätsverteilung der Rotationsramanbanden leicht zu berechnen<sup>8)</sup> und andererseits kann das Gas in der Nähe des

kritischen Zustands mit relativ einfachen experimentellen Mitteln untersucht werden.

In der vorliegenden Arbeit soll über Intensitätsmessungen der Rayleighlinien von Kohlensäure in der Nähe der kritischen Isotherme zwischen 10 und 80 Atm. berichtet werden.

#### Versuchsanordnung

Die zu den Versuchen benutzte *Streukammer* war kreuzförmig. (Fig. 1 und 2.) Eine senkrecht durchbohrter Messingblock *M* ( $100 \times 100 \times 120$  mm) wurde an 3 Seiten mit Verschraubungen *B*,

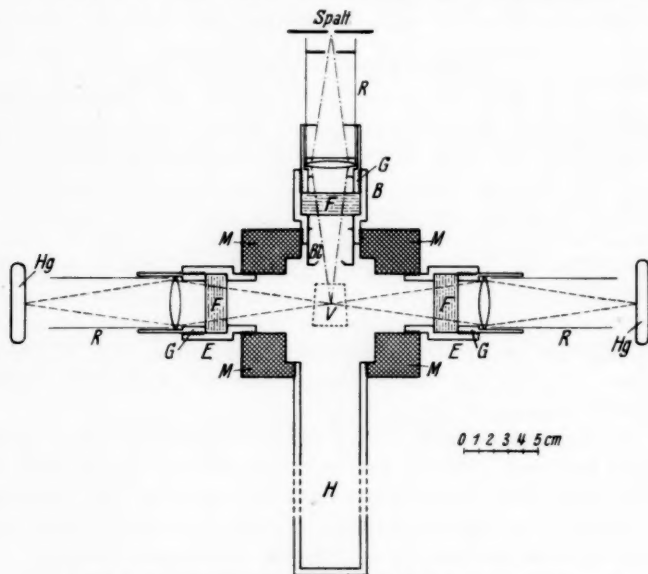


Fig. 1. Streukammer für  $\text{CO}_2$  (bis 80 Atm.). Grundriß

*E, E* versehen. Diese dienten zum Ansetzen der zur Einstrahlung (*E, E*) und Beobachtung (*B*) nötigen Glasfenster *F*. Die Verschlußgläser aus optischem Glas hatten eine Dicke von 15 mm und einen Durchmesser von 40 mm. Die Glasfenster waren mit weißem Siegelack in die Verschraubung eingekittet und durch die Gewinderinge *G* gegen die Stirnfläche angedrückt. Der Druck konnte über Wochen in dem Streugefäß konstant gehalten werden.

Die *Beleuchtung* erfolgte von zwei Seiten mit je einer Uförmigen, selbstzündenden Hanauer Quarzlampe. Zur Ausgleichung plötzlich auftretender Netzschwankungen, die die Lampen zum Erlöschen

bringen konnten, wurde in den Stromkreis eine Selbstinduktion eingeschaltet. Die Lampen brannten dann mit 3—3,5 Amp. Belastung betriebssicher während mehrere Tage. Die Entfernung der Quecksilberlampen von der Mitte der Streukammer betrug etwa 25 cm. Als Lichtschutz waren in die, die Glasfenster tragenden, Verschraubungen innen geschwärzte Messingrohre *R* gesteckt, die bis an die Lampenkörper heranreichten. Zur Abhaltung direkten Lichts vom Spektralapparat war das Beobachtungsrohr *B* mit einem Blendensystem *Bl* versehen. Durch dieses wurde das zur Beobachtung gelangende Streuvolumen *V* auf etwa 20—30 cm<sup>3</sup> begrenzt.

Dem Beobachtungsfenster gegenüber war ein 50 mm weites und 200 mm langes Messingrohr *H* eingelötet zur Herstellung des zu den Intensitätsmessungen notwendigen *schwarzen Hintergrunds*. Zur Prüfung wurde die Streukammer auf 10 mm Hg ausgepumpt und eine Streuaufnahme mit 120<sup>h</sup> Belichtungszeit gemacht. Die Intensität der schwachen Streulinie entsprach der molekularen Streuintensität von 200 mm CO<sub>2</sub>, so daß bei 10 Atm. der Anteil des „falschen“ Lichtes maximal 2% betrug, bei den höchsten Drucken nur 1‰.

Durch ein 3 m langes und 5 mm dickes Kupferrohr war das Streugefäß mit einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Stahlflasche verbunden. Die Kohlensäure war nach Angabe der *Eyacher Kohlensäureindustrie* chemisch rein mit einem durchschnittlichen Luftgehalt von 0,5%. Vor jedem Versuch wurde die Streukammer mit Kohlensäure ausgespült. Der Druck wurde an einem Manometer mit einem Meßbereich bis 150 Atm. auf 0,2 Atm. abgelesen.

Die *Temperatur* der Streukammer war — wegen der starken Erwärmung durch die Hg-Lampen — trotz Abschirmung durch Asbestplatten, aber ohne weitere Kühlung etwa 7—8° höher als die Zimmertemperatur. Das Zimmer wurde mit Hilfe eines Thermo-

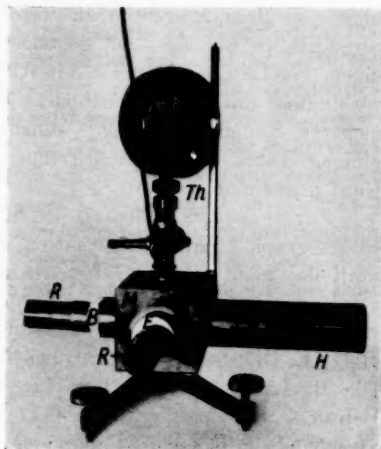


Fig. 2. Streukammer für CO<sub>2</sub>  
(bis 80 Atm.)

reglers bei  $22-23^{\circ}$  auf  $0,1^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten. Bei allen Versuchen hatte das Gas und die Streukammer eine Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$ . Bei Beobachtungen oberhalb des kritischen Punktes der Kohlensäure ( $31,3^{\circ}\text{C}$ ; 73 Atm.) wurde durch eine Zusatzheizung, die über das Rohr *H* geschoben werden konnte, die Temperatur des Streugefäßes auf  $30-35^{\circ}$  gesteigert. Die Temperatur wurde mit einem Hg-Thermometer *Th* mit  $0,2^{\circ}$  Teilung, das in guter Wärmeverbindung mit dem Streuapparat war, kontrolliert. Sie blieb über mehrere Stunden auf  $0,2^{\circ}$  konstant. Bei Belichtungszeiten von einigen Tagen mußte eine Temperaturschwankung von  $1-1,5^{\circ}$  in Kauf genommen werden.

Zur spektralen Zerlegung des Streulichtes diente ein 3 Prismenspektrograph älterer Konstruktion der Firma Steinheil in München. Statt des nicht ganz reflexfreien Kameraobjektivs (Brennweite 19 cm) wurde das neuere Ramanobjektiv\*) (Brennweite 25 cm und Öffnungsverhältnis 1:3,6) benutzt. Untersucht wurde die Zerstreuung von 4047 ÅE. Die Dispersion betrug bei 4047 ÅE  $22\text{ ÅE/mm}$  ( $134\text{ cm}^{-1/\text{mm}}$ ). Die Hg-Linie 4358 ÅE, kam für quantitative Messungen nicht in Betracht, weil die Hg-Linien 4347 und 4339 ÅE in die kurzwellige Streubande fallen. Die Dauer einer Belichtung betrug je nach dem Druck in der Streukammer 1–200 Std. Ein zweiter zur Verfügung stehender Spektralapparat mit größerer Dispersion (Brennweite 65 cm und Öffnungsverhältnis 1:14,5) erforderte etwa 24fach längere Belichtungszeiten. Wegen der großen Kosten einer solchen Aufnahme mit diesem Apparat wurde mit ihm nur eine Kontrollaufnahme bei hohem Druck gemacht.

Die lichthoffreien Perorthoplaten von Perutz wurden mit einer 1:30 verdünnten Rodinallösung mit geringem Bromkalizusatz entwickelt und in saurem Fixiersalz fixiert. Zu jeder Streuaufnahme wurde mit annähernd gleicher Belichtungszeit ein Satz von Intensitätsmarken nach der Vorschrift von H. B. Dorgelo\*\*) aufgedruckt. Der zur Lichtschwächung benutzte Graukeil von Zeiß-Ikon hatte 4 Abstufungen (1:3,75:11,5:37,5:115).

Zur photometrischen Auswertung standen zwei Photometer zur Verfügung. 1. Ein selbstregistrierendes, lichtelektrisches Mikrophotometer (Übersetzungsverhältnis 1:40) und 2. das als Nullinstrument ausgebildete Schützsche\*\*\*) Mikrophotometer (Übersetzungsverhältnis 1:120). Die Registrierkurven wurden mit Hilfe

\*) Herrn Ingenieur Franz der Firma Steinheil-Söhne, München, sei bestens für die leihweise Überlassung dieses Objektivs gedankt.

\*\*) H. B. Dorgelo, Phys. Ztschr. 24. S. 206. 1923.

\*\*\*) W. Schütz, Phys. Ztschr. 34. S. 566. 1933.



der Eichmarken in Intensitäten umgerechnet. Die Breite des Photometerspalts betrug  $10\ \mu$  am Ort der Platte. Der Spektrographenspalts hatte bei allen Aufnahmen eine Weite von  $37,5\ \mu$ .

### V Versuchsergebnisse

Wegen des unvermeidlichen Kompromisses zwischen Belichtungszeit und spektraler Auflösung wurde bei den vorliegenden Versuchen eine Trennung der Rotationsramanlinien von  $\text{CO}_2$ , die in unmittelbarer Umgebung der Primärlinien auftreten, nicht angestrebt. Einerseits war bei der benutzten Spaltbreite ( $37,5\ \mu$  Spaltbreite entsprechen in Wellenzahlen auf der Platte  $6,5\ \text{cm}^{-1}$ ), die etwa dem doppelten Abstand zweier Rotationsramanlinien\*) entsprach, eine Auflösung nicht zu erwarten, andererseits hatten frühere Versuche<sup>11)</sup> ergeben, daß auch bei genügendem Auflösungsvermögen schon bei einem Druck von 5 Atm. sich die einzelnen Linien zu einem diffusen Band



Fig. 3. Streulinien von  $\text{CO}_2$

überlagern. Das Maximum der nach rot und violett verschobenen Linien des O- und S-Zweiges hat einen Abstand von  $25\ \text{cm}^{-1}$  von der Primärlinie, und ist mit der benutzten Versuchsanordnung deutlich von dieser zu trennen.

Fig. 3a zeigt ein vergrößertes Spektrogramm der an Kohlensäure von 15 Atm. gestreuten Hg-Linien 4047; 4078 und 4108 ÅE. In unmittelbarer Nähe der Primärlinien (4047 und 4078) ist eine Aufhellung und anschließend ein Intensitätsmaximum deutlich zu erkennen. Eine photometrische Registrierung dieser Aufnahme zeigt Fig. 4a. Eine der Quecksilberdampfampe eigne Bande auf der roten Seite von 4047, läßt das Maximum der  $\text{CO}_2$  Bande auf der langwelligen Seite weniger deutlich zum Ausdruck kommen. Bei 4078 ist das Maximum besser zu erkennen, da bei dieser der erwähnte sekundäre Effekt nicht in Betracht kommt. Fig. 3b zeigt

\*) Während im allgemeinen beim Rotationsramaneffekt der Abstand zweier Linien:  $4B_0 = 4 \frac{h}{8\pi^2 cJ}$  ( $J$  Trägheitsmoment) beträgt, ist dieser bei  $\text{CO}_2$  doppelt so groß ( $8B_0 = 3,15\ \text{cm}^{-1}$ ;  $B_0 = 0,395\ \text{cm}^{-1}$ ;  $J = 70 \times 10^{-40}\ \text{g cm}^2$ ), da die Übergänge zwischen den ungeradzahlgigen Rotationsniveaus ausfallen.

das Spektrogramm und Fig. 4b die Photometerkurve einer Streuaufnahme bei 56 Atm. Ein Vergleich dieser Figuren mit den entsprechenden bei 15 Atm. zeigt die charakteristischen Änderungen, die das Streuspektrum bei Änderung des Druckes erfährt. Einerseits ist das Intensitätsmaximum auf beiden Seiten der Primärlinie

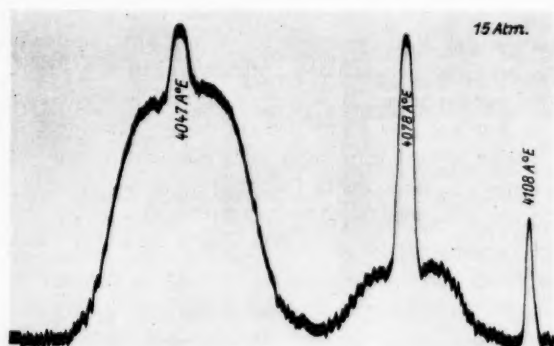


Fig. 4a. Photometerkurve der Streulinien von  $\text{CO}_2$  bei 15 Atm.

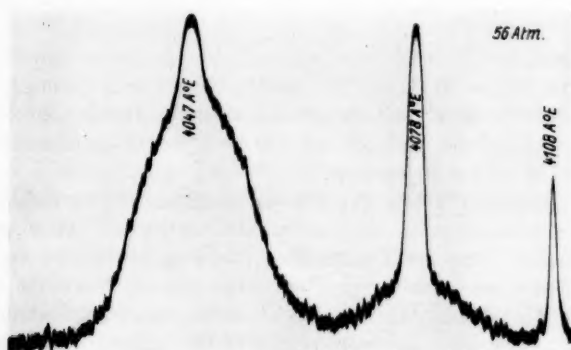


Fig. 4b. Photometerkurve der Streulinien von  $\text{CO}_2$  bei 56 Atm.

bei hohem Druck nicht mehr vorhanden und andererseits nimmt die Intensität der Linienmitte (erkennbar an 4108 ÅE) relativ zu derjenigen der diffusen Flügel bedeutend zu. Um bei der exakten Intensitätsvergleichen einen festen Bezugspunkt zu haben, wurde auf jeder Aufnahme die Linie 4108 ÅE mitphotometriert, deren Schwärzung in den linearen Bereich der Eichkurve fällt.

Zur Bestimmung der Intensitätsverteilung der durch Streuung an  $\text{CO}_2$  modifizierten Hg-Linie mußte die Intensität der Primärlinie in Rechnung gesetzt werden. Dies geschah in der Weise, daß eine Justieraufnahme mit gleicher Schwärzung (als Bezugspunkt diente wieder die schwache Hg-Linie 4108 Å) nach Umrechnung in Intensitäten von der Streulinie abgezogen wurde.

Ein Beispiel für die Auswertung der Photometerkurven zeigt Tab. 1. In dieser sind die Elektrometerausschläge des Photometers mit Hilfe der Intensitätsmarken bereits in Intensitäten umgerechnet. Die Numerierung in Spalte 1 entspricht der von Houston und Lewis<sup>5)</sup> benutzten Bezifferung der diskreten Rotationslinien. Spalte 2 bringt den Abstand ( $\Delta\nu$ ) von der Linienmitte in  $\text{cm}^{-1}$ . Da die

Tabelle 1

Intensität der Rayleighlinien von  $\text{CO}_2$  bei 15 und 60 Atm. (30° C)

Nr. der Rotat.-Li.	$\Delta\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\log J_{(15 \text{ Atm.})}$		$\log J_{(60 \text{ Atm.})}$		$\log J_{15} - \log J_{60}$		$\log(J_{\text{theor.}} - J_{15})$		$\log(J_{\text{theor.}} - J_{60})$	
		rot	violett	rot	violett	rot	violett	rot	violett	rot	violett
0	0	4,0		4,0		—		—		—	
1	2,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	8,7	1,56	1,66	1,55	1,70	+0,01	-0,04	0	-0,12	+0,01	-0,16
4	11,8	1,66	1,63	1,48	1,45	+0,18	+0,18	+0,01	+0,01	+0,19	+0,19
5	15,0	1,64	1,64	1,42	1,37	0,22	0,27	0,11	0,08	0,33	0,35
6	18,1	1,67 <sub>5</sub>	1,65	1,38	1,33	0,29 <sub>5</sub>	0,32	0,12 <sub>5</sub>	0,11 <sub>5</sub>	0,42	0,43 <sub>5</sub>
7	21,3	1,71	1,66	1,35	1,30	0,36	0,36	0,13	0,13	0,51	0,49
8	24,4	1,72	1,66 <sub>5</sub>	1,32	1,27	0,40	0,39 <sub>5</sub>	0,13	0,13 <sub>5</sub>	0,53	0,53
9	27,6	1,72	1,65	1,30	1,24	0,42	0,41	0,13	0,14	0,55	0,55
10	30,7	1,70	1,62	1,27	1,20	0,43	0,42	0,14	0,15	0,57	0,57
11	33,9	1,65 <sub>5</sub>	1,59	1,22	1,16	0,43 <sub>5</sub>	0,43	0,16 <sub>5</sub>	0,15	0,60	0,58
12	37,0	1,62	1,54 <sub>5</sub>	1,19	1,13	0,43	0,41 <sub>5</sub>	0,17	0,16 <sub>5</sub>	0,60	0,58
13	40,2	1,59	1,49	1,16	1,07	0,43	0,42	0,16	0,17	0,59	0,59
14	43,3	1,53 <sub>5</sub>	1,43	1,11	1,01 <sub>5</sub>	0,42 <sub>5</sub>	0,41 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,17	0,59	0,58 <sub>5</sub>
15	46,5	1,46 <sub>5</sub>	1,36	1,05 <sub>5</sub>	0,95	0,41	0,41	0,17 <sub>5</sub>	0,18	0,58 <sub>5</sub>	0,58
16	49,6	1,39	1,26	0,99	0,86	0,40	0,40	0,18	0,20	0,58	0,60
17	52,8	1,31	1,18 <sub>5</sub>	0,93 <sub>5</sub>	0,79	0,37 <sub>5</sub>	0,39 <sub>5</sub>	0,19	0,19 <sub>5</sub>	0,56 <sub>5</sub>	0,59
18	55,9	1,24	1,15	0,86	0,72	0,38	0,43	0,18	0,19 <sub>5</sub>	0,56	0,57
19	59,1	1,15	1,03	0,79	0,64	0,36	0,39	0,18	0,16	0,54	0,55
20	62,2	1,07	0,93	0,72 <sub>5</sub>	0,56	0,34 <sub>5</sub>	0,37	0,16	0,15	0,51 <sub>5</sub>	0,54
21	65,4	0,97	0,83	0,68	0,47	0,29	0,36	0,15	0,14	0,44	0,50
22	68,5	0,90	0,70	0,62	0,38	0,28	0,32	0,10	0,14	0,38	0,46
23	71,7	0,77	0,62	0,54	0,30	0,23	0,32	0,11	0,10	0,34	0,42
24	74,8	0,69	0,48	0,46	0,25	0,23	0,23	0,06	0,10	0,29	0,32
25	78,0	0,60	0,36	0,38	0,15	0,22	0,21	0,01	0,08	0,23	0,29
26	81,1	0,54	0,27	0,30	0,07	0,24	0,20	-0,08	0,01	0,16	0,21
27	84,3	0,47	—	—	—	—	—	-0,16	—	—	—
28	87,4	0,40	0,07	0,20	0,0	0,20	0,07	-0,25	-0,12	-0,08	-0,05
29	90,6	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	93,7	0,17	-0,03	0,04	-0,10	0,13	0,07	—	—	—	—
32	100,0	0,0	—	-0,02	-0,22	0,02	—	—	—	—	—

logarithmische Darstellung der Intensität der Meßgenauigkeit am besten angepaßt ist (sie betrug 0,01—0,03; 3—8%) und sie einen leichten rechnerischen Vergleich verschiedener Intensitätskurven gestattet, werden in den Spalten 3—6 die Logarithmen der Intensitäten

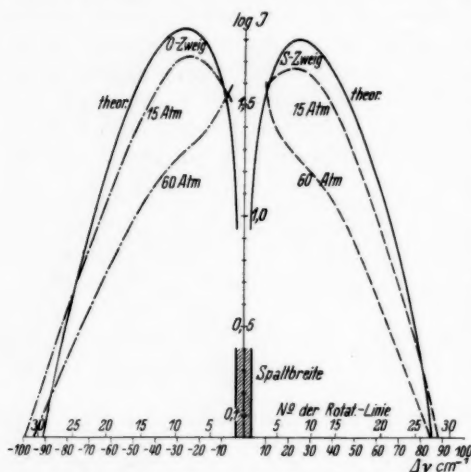


Fig. 5. Intensitätsverteilung in den Flügeln der Rayleighlinien von  $\text{CO}_2$  bei 15 und 60 Atm.

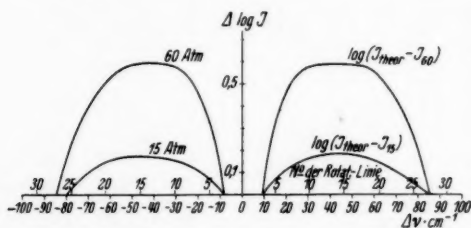


Fig. 6. Abweichung der gemessenen Intensitätsverteilung der Flügel der Rayleighlinien von  $\text{CO}_2$  von der theoretischen Kurvenform (Tab. 1 Sp. 8—11)

Berechnung von G. Placzek und E. Teller<sup>3)</sup> für einen Rotator zu erwartenden Intensitätsverteilung in den Flügeln der Rayleighlinien mit eingezeichnet. Die Kurven lassen quantitativ eine geringere Intensität der Flügel bei höheren Drucken erkennen. Bei niederen Drucken nähert sich die Intensitätsverteilung der theoretisch berechneten. Die Änderung der Intensitätsverteilung bei höherem

einer Streulinie bei 15 und 60 Atm. mitgeteilt. Die Intensität der Bezugslinie 4108 Å wurde willkürlich gleich 10 ( $\log J_{4108} = 0$ ) gesetzt. Damit wird erreicht, daß die Intensität in den Flügeln der Rayleighlinie, auf die gleiche Intensität der Linienmitte bezogen werden kann. Die  $\log J$ -Werte für die Streulinie bei 60 Atm. wurden durch Mittelwertbildung aus zwei Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit gewonnen, um die näher und weiter entfernt liegenden Teile der Photometerkurve mit gut meßbarer Schwärzung auf der Platte zu erhalten. Die Werte von Tabelle 1 sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Zum Vergleich ist in Fig. 5, die nach der

Druck kommt in den Differenzkurven (Fig. 6) deutlich zum Ausdruck. Bildet man die Differenzen der Logarithmen der Intensitäten ( $\log J_{15 \text{ Atm.}} - \log J_{60 \text{ Atm.}}$ ), so zeigen die Werte zwischen 25 und  $55 \text{ cm}^{-1}$  (8.—18. Linie der Rotationsramanbande) ein breites Maximum mit dem Wert  $0,42 \pm 0,02$ . Die systematische Abweichung nach kleineren Werten bei höheren und niederen Frequenzdifferenzen ist ein augenscheinliches Kriterium für die Änderung der Intensitätsverteilung in den beiden Streubanden. Noch ausgeprägter ist der Gang dieses Intensitätsverhältnisses beim Vergleich mit der theoretischen Kurve (vgl. Fig. 6  $\log J_{\text{theor.}} - \log J_{(60 \text{ Atm.})}$ ).

Zur weiteren systematischen Untersuchung der beiden gefundenen Effekte wurde die Intensitätsverteilung bei verschiedenen Drucken zwischen 10 und 80 Atm. untersucht. Das Ergebnis war, daß ein stetiger Übergang von der einen in die andere Intensitätsverteilung (Verschwinden des Intensitätsmaximums) zu beobachten ist, und daß besonders bei hohen Drucken die Intensität der Linienmitte stärker anwächst als in den Flügeln. In Tab. 2 sind die Differenzen der Logarithmen der Intensitäten für verschiedene Drucke an der Stelle  $\Delta\nu = 30,7 \text{ cm}^{-1}$  (10. Rotationslinie) bezogen auf eine Streuaufnahme bei 10 Atm. zusammengestellt und in Fig. 7 graphisch wiedergegeben. Man entnimmt aus Tab. 2, daß an der Stelle  $\Delta\nu = 30,7 \text{ cm}^{-1}$  bei 70 Atm. die Intensität, bezogen auf gleiche Intensität

Tabelle 2  
Druckabhängigkeit der Intensität der Rayleighlinien von  $\text{CO}_2$

Druck in Atm.	Temp. in °C	$\log \Delta J_{(\text{gem.})}$	$\log \Delta J_{(\text{weiler})}$ + 0,08	$\log \frac{dq}{dp}$	$\log J_{(\text{berechnet})}$	$\log J_{(\text{gem.})}$ Raman; Ramanathan
1	30	—	—	0	0,06	—
10	$29,6 \pm 0,4$	$0,00 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,04$	0,04	0,08	—
15	28,2	0,08 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,06 <sub>5</sub>	0,11	0,18
20	30	—	—	0,09	0,13	0,22
30	30,2	0,09	0,17	0,15	0,18	0,22 <sub>5</sub>
40	30	—	—	0,24	0,27	0,24
50	29,5	0,26	0,34	0,36	0,38	0,34
54	29,8	0,37	0,45	—	—	—
55	30	—	—	0,43	0,45	0,42
56,5	29,0	0,37	0,45	—	—	—
60	29,8	0,51	0,59	0,53	0,55	0,53
65	30	—	—	0,70	—	0,87
66	30	0,66	0,74	0,70	0,71	—
68	30	—	—	—	—	0,93
70	30,3	0,84	0,91	—	—	—
70	30,2	0,88	0,96	1,0	1,0	—
76	33,6	0,86	0,94	—	—	—
80	33,5	0,67	0,75	—	—	—

der Linienmitte etwa 7 mal geringer ist ( $\log 7 = 0,84_5$ ) als bei 10 Atm. Der Vergleich der Werte in Tab. 2 mit den Daten für die isotherme Kompressibilität gestatten eine Nachprüfung der Streuformel für die kohärente Rayleighsche Streustrahlung. Diese ist nach Einstein und Smoluchowski\*) den Dichteschwankungen des Gases proportional.

$$(1) \quad J \sim (\Delta \varrho)^2 \quad \varrho \text{ Dichte.}$$

Für die Dichteschwankungen erhält man die Formel:

$$(2) \quad (\Delta \varrho)^2 \approx T \varrho^2 \beta \quad \beta \text{ die isotherme Kompressibilität.}$$

$$(3) \quad J \approx (\Delta \varrho)^2 \approx T \varrho \frac{d\varrho}{dp} \quad \beta = \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dp}.$$

In Tab. 2 Spalte 5 sind die Werte von  $d\varrho/dp$  der Isothermen  $30^\circ \text{C}$  angegeben. Diese wurden graphisch mit Hilfe des Zustandsdiagramms von Amagat\*\*) gewonnen. Um die gemessenen Daten für die Intensität der Rayleighlinien mit diesen Werten vergleichen zu können, muß außer einem konstanten Faktor, der den gemessenen Werten hinzuzufügen (Spalte 4) ist, jeder Wert von  $d\varrho/dp$  um den Betrag der Anisotropiestreuung, der in die unverschobene Linie fällt, korrigiert werden (Spalte 6).

Die gemessenen Werte von  $\log JJ$  sind Relativwerte bezogen auf die Intensität der 10. Rotationslinie bei 10 Atm. Das Hinzufügen eines konstanten Faktors ( $\log JJ + 0,08$ ; Spalte 4) entspricht dem Übergang auf einen Bezugspunkt an der gleichen Stelle bei 1 Atm.

Die Anisotropiekorrektur ( $Q$ ) der spektral nicht aufgelösten Rayleighstrahlung beträgt:

$$(Q) = \frac{1 + A'}{1 - \frac{7}{6} A'}, \quad A' = \frac{\Theta'}{1 + \Theta'}, \quad \Theta' = \frac{i}{J} \quad (\text{Depolarisationsgrad}***).$$

Sind wie in unserem Falle die Flügel der Rayleighlinie von dieser spektral getrennt, so beträgt die Anisotropiekorrektur für die Linienmitte nur  $(Q)/4$ .

Für  $\Theta'$  ist der experimentell bestimmte Depolarisationsgrad bei dem entsprechenden Druck und der entsprechenden Temperatur<sup>12)</sup> einzusetzen.

Man sieht, daß die Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit eine befriedigende ist. Zum Vergleich sind die Meßpunkte von Raman und Ramanathan (1923)<sup>12)</sup> in Tab. 2 und Fig. 7 mit aufgenommen. Wegen der Benutzung eines kontinuierlichen Spektrums (Sonnenlicht) ist die Anisotropiekorrektur bei diesen Autoren etwas größer. Da sie aber die Meßgenauigkeit nicht überschreitet, wurde sie, um die Zeichnung nicht unnötig zu komplizieren, weggelassen.

\*) Vgl. z. B. M. Born, Lehrbuch der Optik, S. 388, Springer, Berlin 1933.

\*\*) E. H. Amagat, Compt. rend. 113, S. 1146. 1891.

\*\*\* Vgl. z. B. R. Gans, Hdbch. d. Experim. Phys. Bd. XIX, S. 397, Akad. Verlagsges. Leipzig 1928.

Mit dieser Meßreihe ist der Beweis erbracht, daß das relative Intensitätsverhältnis der Linienmitte zur Intensität der Flügel (an der Stelle  $30,7 \text{ cm}^{-1}$ ) proportional  $\frac{d\rho}{dp} \cdot \frac{Q}{4}$  (wobei  $Q$  das Korrektionsglied für die Anisotropiestreuung darstellt) ist, und da nach (3)  $J$  (die Intensität der Linienmitte)  $\approx T\rho \frac{d\rho}{dp}$  ist, ist die Proportionalität der Intensität an dieser Stelle der Flügel proportional der Dichte  $\rho$  selbst. Für größere und kleinere Frequenzdifferenzen gilt die Proportionalität nicht mehr. Für diese Frequenzgebiete nimmt die Intensität stärker als mit  $\rho$  zu. In nächster Nähe der Primärlinie erreicht der Intensitätszuwachs den Wert von  $d\rho/dp$ .

Um diese Schlußfolgerung zu erhärten, wurden Streuaufnahmen bei verschiedenem Druck (20; 36 und 52 Atm.), aber gleichlanger Belichtungszeit auf einer Platte aufgenommen. Die mit

Hilfe der gleichen Intensitätsmarken erhaltenen Intensitätskurven haben im Bereich von  $30\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$  (10.—13. Linie) ein konstantes Intensitätsverhältnis 1:2,1:4, während sich die Dichten wie 1:2,1:3,7 verhalten. Bei größeren und kleineren Frequenzwerten sind die erhaltenen Verhältniszahlen zu groß, ein erneuter Hinweis auf die bei höheren Drucken hinzukommende Strahlungsintensität. Wegen der starken Schwärzungsunterschiede ist diese Methode weniger genau als die oben beschriebene. Immerhin bestätigt sie die Richtigkeit der obigen Schlußweise.

Diese Versuche bestätigen und präzisieren die bisherigen Aussagen über die zu erwartende Inkohärenz der in die Flügel der Rayleighlinien gestreuten Ramanstrahlung.

Zur Bestimmung des absoluten Intensitätsverhältnisses der Intensität der Linienmitte zur Intensität an jeder Stelle der Bande, wurde bei 15 Atm. eine 100 mal kürzer belichtete Streulinie als Bezugspunkt gewählt. Es ergab sich, ohne Berücksichtigung des Schwarzschildfaktors das Intensitätsverhältnis von  $\text{Hg}4047:\text{Hg}4108 = 1000:1$ , so daß in Fig. 5 der Linienmitte die Intensität 10000 ( $\log J = 4$ ) zuzuschreiben wäre. Auf eine genauere Bestimmung (dieser Wert kann um 100% gefälscht sein) wurde kein besonderer Wert gelegt.

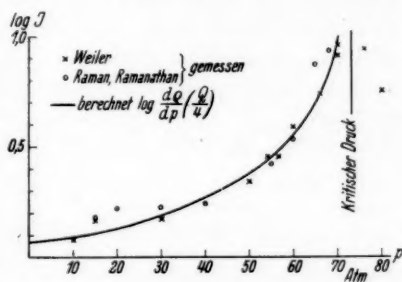


Fig. 7. Druckabhängigkeit der Intensität der Rayleighlinien von  $\text{CO}_2$



Dem Schwarzschild'schen Effekt überlagert sich nämlich ein weiterer Effekt, der die Intensität der Linienmitte zu gering erscheinen läßt. Durch die depolarisierende Wirkung der brechenden Flächen des Spektralapparates erleidet die gut polarisierte Mitte eine ungleich stärkere Schwächung als die depolarisierten Flügel.

Zum Schluß möge noch folgender Versuch mitgeteilt werden. Wie oben (S. 498) ausgeführt wurde, mußte zur Bestimmung der Intensitätsverteilung im modifizierten Streuspektrum von  $\text{CO}_2$ , die Intensität des eingestrahnten Hg-Spektrums abgezogen werden. Bei niedrigen Drucken ist die anzubringende Korrektur gering, dagegen wird sie bei höheren Drucken — entsprechend dem stärkeren Anwachsen der Linienmitte — immer beträchtlicher, so daß die Meßgenauigkeit für die Intensität der Streubanden geringer wird ( $\log J \pm 0,02$  bis  $0,05$ ). Diesem Übelstand kann dadurch begegnet

Tabelle 3

Intensität der Rayleighlinien von  $\text{CO}_2$  bei 50 Atm.  
(mit und ohne Analysator Nikol)

Nummer der Rotations- linien	$\log J_{(50 \text{ Atm.})}$ korr. ohne Nikol		$\log J_{(50 \text{ Atm.})}$ mit Nikol	
	rot	violett	rot	violett
0	4,0		2,78	
1	—	—	—	—
2	1,85	1,50	1,88	1,98
3	1,74	1,75	1,74	1,70
4	1,60	1,59	1,65	1,60
5	1,57	1,56	1,58	1,55
6	1,56	1,56	1,55	1,52
7	1,55	1,52	1,53	1,50
8	1,54	1,48	1,52	1,48
9	1,51	1,43	1,51	1,45
10	1,48	1,40 <sub>5</sub>	1,48	1,40
11	1,44	1,35	1,43	1,37
12	1,39	1,29	1,38	1,31
13	1,34	1,23	1,34	1,26
14	1,27	1,16	1,28	1,18
15	1,20	1,09	1,23	1,12
16	1,13	1,03	1,16	1,05
17	1,06	0,97	1,08	0,98
18	0,98	0,89	1,02	0,90
19	0,90	0,81	0,91	0,78
20	0,84	0,74	0,85	0,68
21	0,76	0,65	0,74	0,58
22	0,69	0,56	0,63	0,48
23	0,61	0,49	0,55	0,38
24	—	—	—	—
25	0,46	0,35	0,38	—

werden, daß man, den hohen Polarisationsgrad der Linienmitte ausnützend, durch einen Nikol nur die depolarisierte Komponente der Rayleighlinie photographiert. Zu diesem Zwecke wurde der Blendentubus zwischen Spalt und Beobachtungsfenster (Fig. 1) gegen einen anderen, in welchem ein Nikolsches Prisma mit planen Endflächen drehbar montiert war, ausgewechselt. Das Ergebnis der Messung war ein vollständig gleicher Intensitätsverlauf, nur daß die Intensität der Linienmitte um etwa  $\frac{1}{17}$  vermindert ist. Tab. 3 bringt die Meßwerte einer Aufnahme bei 50 Atm., mit und ohne Analysatornikol vor dem Spalt des Spektralapparates. Ein Vergleich der Zahlen in Tab. 3 zeigt, daß besonders in nächster Nähe der Primärlinie die Meßwerte, die bei der Aufnahme mit Nikol ohne Korrektion zu erhalten sind, zuverlässiger sind. Allerdings muß dieser Vorteil durch eine etwa 4mal längere Belichtungszeit erkaufte werden. Als Bezugslinie diene in diesem Falle 4047 einer 20mal kürzer belichteten Streuaufnahme. Bei der Bewertung des Ergebnisses des absoluten Intensitätsverhältnisses ist zu berücksichtigen, daß nur der Schwarzschildsche Faktor in Betracht zu ziehen ist. Dieser Versuch ist eine wichtige Kontrollmessung zur Bestätigung der bei höheren Drucken gefundenen geänderten Intensitätsverteilung (Verschwinden des Maximums in den Streubanden zu beiden Seiten der Rayleighlinie).

*Zusammenfassend* läßt sich sagen: Intensitätsmessungen der an  $\text{CO}_2$  gestreuten Hg-Linie 4047 ÅE bei verschiedenen Drucken haben ergeben, daß die Linienmitte mit den Dichteschwankungen des Gases  $(\Delta \rho)^2 \approx \rho \frac{d\rho}{dp}$  proportional ist, während in einem mittleren Teil der seitlichen Flügel (9.—14. Rotationsramanlinie) die Intensität mit der Dichte  $\rho$  anwächst. In größeren und kleineren Frequenzabständen von der Linienmitte, tritt eine neue zusätzliche Strahlung bei höheren Drucken auf, die in ursächlichem Zusammenhang mit dem inneren molekularen Zustand des komprimierten Gases steht. Die nähere Diskussion dieser Zusammenhänge, mit weiteren hierzu notwendigen Versuchen, soll einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

*Nachschrift:* Bei der Niederschrift der mitgeteilten Versuche, wurden dem Verf. ähnliche Versuche von S. Bhagavantam und A. V. Rao<sup>13)</sup> bekannt, die aber an Vollständigkeit und Beweiskraft nicht mit unseren verglichen werden können. Der Effekt, das Verschwinden des Intensitätsmaximums bei höheren Drucken, wurde erstmalig im März 1934 in einem Bericht an die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft mitgeteilt.

Zur Durchführung dieser Arbeit hatte ich ein Stipendium der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach bin ich für die Gastfreundschaft in seinem Institut und sein häufig bezeugtes Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet. Meinem Kollegen Herrn Dr. E. Kappler danke ich für viele wertvolle Besprechungen.

#### Literatur

- 1) K.W.F.Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Springer, Berlin 1931, S. 50 ff.; J. Weiler, Phys. Ztschr. **33**, S. 489. 1932.
- 2) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, S. 319. 1931.
- 3) G. Placzek u. E. Teller, Ztschr. f. Phys. **81**, S. 209. 1933.
- 4) W. Gerlach, Ann. d. Phys. [5] **1**, S. 301. 1929.
- 5) J. Weiler, Ztschr. f. Phys. **68**, S. 782. 1931.
- 6) A. Rousset, Journ. de phys. et le Rad. (VII) **3**, S. 555. 1932.
- 7) B. Trumphy, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Bd. V. Nr. 16, 17 u. 47. 1933/1934.
- 8) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **8**, S. 197. 1933.
- 9) S. Bhagavantam u. A. V. Rao, Ind. Journ. Phys. **8**, S. 487. 1934.
- 10) A. V. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci. **1**, S. 274. 1934.
- 11) W. V. Houston u. C. M. Lewis, Proc. N. A. S. **17**, S. 229. 1931.
- 12) C. V. Raman u. K. R. Ramanathan, Proc. Roy. Soc. **104**, S. 357. 1923.
- 13) S. Bhagavantam u. A. V. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci. **1**, S. 419. 1935.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 18. Juni 1935)

**Eine Bestimmung  
des Brechungsindex wäßriger Elektrolytlösungen  
mit freien elektrischen Wellen<sup>1)</sup>**

**Von Alexis Dember**

(Aus dem physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag)

(Mit 11 Figuren)

**1. Frühere Arbeiten mit Drahtwellen**

Die ersten Untersuchungen über die Fortpflanzung kurzer elektrischer Wellen in wäßrigen Elektrolytlösungen sind von Cohn<sup>2)</sup> und Drude<sup>3)</sup> vorgenommen worden. Die Erscheinung der stehenden Wellen längs eines mittels Brücken abstimmbaren Paralleldrahtsystems, das in der Flüssigkeit verläuft, wurde hierzu benutzt. Diese Anordnung ist als 1. Drudesche Methode bekannt. Die von Drude gemessenen Zunahmen des Brechungsindex sind so gering, daß die daraus berechnete Dielektrizitätskonstante (DK.) innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Wichtig erscheint seine Folgerung, daß für das Verhalten elektrolytisch leitender Lösungen gegenüber elektrischen Wellen nur ihre Leitfähigkeit maßgebend ist. Seine Ergebnisse für NaCl und CuSO<sub>4</sub> stimmen bei gleicher Leitfähigkeit miteinander überein, und außerdem ist der elektrische Brechungsindex bis zur Leitfähigkeit  $\kappa = 5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  innerhalb 1% derselbe wie beim reinen Wasser. Er sieht keinen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und DK. Die benutzte gedämpfte Schwingung hatte eine Luftwellenlänge  $\lambda = 75 \text{ cm}$ .

Wäßrige Elektrolytlösungen wurden mit einer Wellenmethode erst wieder von Deubner<sup>4)</sup> untersucht. Er verwendet bereits ungedämpfte Schwingungen von  $\lambda_0 = 270 \text{ cm}$  Wellenlänge. Die Genauigkeit der DK.-Bestimmung wird mit 2–3% angegeben. Die von ihm untersuchten Substanzen, ebenfalls NaCl und CuSO<sub>4</sub>, zeigen ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Er beobachtet für eine NaCl-Lösung bis  $\kappa = 3,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (0,0032 normal) keine

1) Auszug aus der Prager Doktordissertation.

2) E. Cohn, Wied. Ann. **45**, S. 370. 1892.

3) P. Drude, Wied. Ann. **59**, S. 17. 1896.

4) A. Deubner, Ann. d. Phys. **84**, S. 429. 1927.

Änderung der DK. gegenüber reinem Wasser, für  $\text{CuSO}_4$  dagegen eine Erniedrigung um 2% bei  $\kappa = 4,17 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (0,0052 normal). Das Ergebnis für  $\text{CuSO}_4$  steht mit Drudes Beobachtungen in Widerspruch und scheint durch eine der von Deubner ausführlich diskutierten Fehlerquellen, die bei Messungen mit der 1. Drudeschen Methode auftreten können, in systematischer Weise vorgetäuscht zu sein.

\* Drake, Pierce und Dow<sup>1)</sup> benutzen ein konzentrisches Rohrsystem, in dem zwischen äußerem Rohr und axial verlaufendem Draht eine Brücke verschiebbar ist. Sie untersuchen eine KCl-Lösung bis  $\kappa = 2,0 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $1/70$  normal) mit Röhrenschwingungen im Wellenlängenbereich  $\lambda_0 = 3,9$  bis 25,5 m. Der Brechungsindex  $n$  zeigt eine Zunahme. Unter Berücksichtigung der Kapazität, der Selbstinduktion und des Widerstandes der Leitungen und der daraus resultierenden Phasenverschiebung, ergibt die Berechnung für die DK. Konstanz innerhalb 1%.

In neuerer Zeit wurden von Seeberger<sup>2)</sup> Messungen an einem Paralleldrahtsystem mit Endküvette vorgenommen. Die Wellenlänge der Röhrenschwingung betrug nur  $\lambda_0 = 14$  cm. Für die bis zu einer Konzentration bis 1 normal untersuchten wäßrigen Lösungen von NaCl,  $\text{CuSO}_4$ , Traubenzucker und Bleiacetat findet er keine Veränderung des Brechungsindex gegenüber dem des reinen Wassers. Bei Traubenzucker und Bleiacetat ist selbst bei den Lösungen von 20 Gewichtsprozenten die Absorption nahezu unverändert gegenüber reinem Wasser, für die starken Elektrolyte hat sie eine beträchtliche Dämpfung der Resonanzkurven zur Folge. Aber das Ergebnis der Konstanz des Brechungsindex für die NaCl-,  $\text{CuSO}_4$ -,  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen ist beachtenswert, selbst wenn man nur die kleinste Konzentration von  $1/8$  g-Äq./Liter betrachtet. Es läßt sich hierbei noch mit genügender Genauigkeit über mehrere Halbwellenlängen beobachten. Gleichzeitig wird aus den Resonanzkurven der Absorptionsindex bestimmt und für die daraus berechnete DK. ergibt sich ein Abfall, der jedoch im hier interessierenden Konzentrationsbereich noch vernachlässigt werden kann.

Plötze<sup>3)</sup> untersucht mittels der 1. Drudeschen Methode wäßrige Lösungen von  $\text{CuSO}_4$ , Lanthannitrat ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) und Kaliumferrocyanid ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) bis zu einer maximalen Konzentration von 0,002 Mol/Liter (maximale Leitfähigkeit  $\kappa = 8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

1) F. H. Drake, G. W. Pierce u. M. T. Dow, Phys. Rev. **35**. S. 613. 1930.

2) M. Seeberger, Ann. d. Phys. [5] **16**. S. 77. 1933.

3) E. Plötze, Ann. d. Phys. [5] **18**. S. 288. 1933.

Eine Änderung der DK. des Lösungsmittels wurde innerhalb der Fehlergrenze von 6% nicht beobachtet. Die Luftwellenlänge der Schwingung betrug  $\lambda_0 = 60,0$  cm.

## 2. Versuche mit freien Wellen

Zur Erzielung reproduzierbarer Werte bei den Apparaturen mit Drahtwellen ist neben den Kontaktschwierigkeiten auf den „Drahteffekt“ zu achten, der von Deubner zuerst beobachtet wurde und eine Zunahme der gemessenen DK. um fast 1% mit sich brachte, wenn die Lösungen längere Zeit mit den Phosphorbronzedrähten der Paralleldrahtleitung in Berührung gewesen waren. Für eine NaCl-Lösung genügten  $1\frac{1}{2}$  Stunden, um diese Schwankung hervorzurufen. Der Drahteffekt ist auf chemische Veränderungen an der Metalloberfläche zurückzuführen. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, zieht Plötze vor jeder Meßreihe neue Phosphorbronzedrähte in die Apparatur ein. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, Versuche mit in der Flüssigkeit sich frei fortpflanzenden Wellen anzustellen, und durch interferometrische Anordnungen die Wellenlänge auszumessen. Von Seeberger wird zur Untersuchung von Elektrolytlösungen eine Methode mit freien Wellen angewandt. Er benutzt hierzu die Feldrückwirkung auf die Schwingung einer Ultrakurzwellensenderöhre ( $\lambda_0 = 14$  cm), die in die Meßflüssigkeit eingetaucht ist, und beobachtet den Verlauf des Anodenstroms bei Verschiebung einer Metallwand im Trog. Bei NaCl-Lösungen läßt sich bis zu einer Konzentration von 2% die Feldrückwirkung in Abhängigkeit von der Schichtdicke zwischen Metallwand und Röhre verfolgen, und der Brechungsindex wird in Übereinstimmung mit seinen im vorigen Abschnitt erwähnten Versuchen für alle Konzentrationen gleich dem des reinen Wassers gefunden.

Der prinzipielle Aufbau der hier zu besprechenden Apparatur wurde nach einer Anordnung von Bergmann<sup>1)</sup> vorgenommen, wie sie von ihm für Demonstrationszwecke entwickelt wurde. Die Bergmannsche Apparatur sei hier näher besprochen, um ein Verständnis der auftretenden stehenden Wellen und Resonanzen zu ermöglichen. Die von ihm benutzte Schwingung ( $\lambda_0 = 250$  cm) wird über ein Paralleldrahtsystem der im Trog befindlichen Sendeanenne zugeführt, die im Brennpunkt eines Parabolreflektors steht. In der Längsrichtung des Beckens ist ihm gegenüber eine Metallwand angebracht. Die Gegenüberstellung eines Parabolreflektors

1) L. Bergmann, Versuche mit hochfrequenten, ungedämpften elektrischen Schwingungen und kurzen elektrischen Wellen. Berlin und Bonn, Dümmler 1932.

mit Sendeantenne und einer reflektierenden Wand stellt zweifellos die Anordnung dar, die die beste räumliche Ausnutzung eines Beckens für Interferenzversuche gestattet. Die Ausbildung stehender Wellen läßt sich auf zwei verschiedene Weisen demonstrieren. Bei beliebiger Entfernung zwischen Metallwand und Reflektor bilden sich stehende Wellen aus analog der bekannten Erscheinung der optischen stehenden Lichtwellen. Die Maxima der elektrischen Feldstärke lassen sich durch einen Linearempfänger mit Glühlampe an dem Aufleuchten derselben nachweisen, sie befinden sich in Abständen von  $\lambda/4$ ,  $3\lambda/4$ ,  $5\lambda/4$  usw. vor der Wand. Die zweite Methode beruht auf der Rückwirkung der von der Wand reflektierten Welle auf die Ausstrahlung der Sendeantenne. Die Schwingenergie in dem mit der Antenne gekoppelten Kreis und damit ihre Ausstrahlung und die Intensität der stehenden Welle im Trog werden davon abhängen, inwieweit die Phase der rücklaufenden Welle mit der Schwingung in der Antenne übereinstimmt. Die in der Sendeantenne angebrachte Indikatorlampe leuchtet demnach bei der Verschiebung der Wand in Abständen von  $\lambda/2$  auf.

### 3. Schema der Meßapparatur

Im folgenden ist eine Apparatur beschrieben, die sich dieser zweiten Meßweise anschließt. Durch Verwendung von Meßinstrumenten

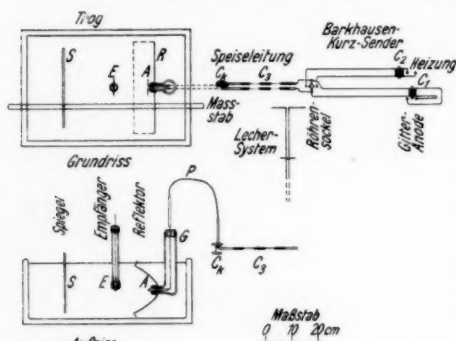


Fig. 1

zur Beobachtung der Energieverhältnisse und eine günstigere Gestaltung des Verhältnisses der Wellenlänge zu den Apparatdimensionen wurde angestrebt, eine quantitative Auswertung zur Bestimmung des Brechungsindex der Elektrolytlösung im Trog zu erreichen. Die Schwingungen eines Barkhausen-Kurz-Senders (Fig. 1)

werden über ein ab-

stimmbares Paralleldrahtsystem (Speiseleitung) der Sendeantenne A zugeführt. Durch den Parabolreflektor R wird bewirkt, daß eine annähernd ebene Welle in der Längsrichtung des Beckens ausgeht. Zur Reflexion dient der entlang eines Maßstabes verschiebbare Spiegel S. Die Energie der stehenden Welle zwischen



den metallischen Begrenzungen wird auf die feststehende Empfangsantenne  $E$  übertragen, einem Detektorkreis zugeführt, und die von diesem ausgehenden Gleichströme mittels Spiegelgalvanometer gemessen. Die Kontrolle der Luftwellenlänge geschieht durch das am Sender angekoppelte Lechersystem.

Das Meßprinzip steht im engen Zusammenhange mit dem der 1. Drudeschen Methode, wo die Länge eines in der Flüssigkeit verlaufenden Paralleldrahtsystems durch Drahtbrücken variiert wird, bis es in Resonanz ist, d. h. Strahlungsenergie des Senders aufnehmen kann. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß hier die Wellen nicht längs Drähten geführt werden, sondern sich frei fortpflanzen in der durch den Parabolreflektor vorgezeichneten Richtung. Die begrenzenden Brücken werden durch Reflektor und Spiegel dargestellt. Man hat hier nicht nur gewöhnliche Interferenzen zu erwarten, sondern im Falle optimaler Abstimmung durch die Spiegelverteilung einen Resonanzeffekt, der eine Verschärfung der Maxima und damit gesteigerte Meßgenauigkeit zur Folge hat.

#### 4. Die Einzelteile der Apparatur

##### a) Der Sender

Als Röhre wurde eine ältere Sendertypen der Firma Elektra-Prag verwendet, die die für das Zustandekommen der Elektronenschwingung nötige konzentrische Anordnung von Heizfaden, Gitter und Anode besaß. (Betriebsdaten: Heizstrom 1,62 Amp., Gitterspannung 115,0 Volt.)

Die Anode der Röhre war über ein Milliampereometer mit den gemeinsamen negativen Polen der Gitter- und Heizbatterie verbunden. Der beim Einsatz der Schwingungen auftretende Anodenstrom ermöglichte eine empfindliche Kontrolle der Intensität. Die Zuleitung der Spannungen zum Röhrensockel erfolgte über parallele geradlinige Kupferdrähte von 2 mm Durchmesser. Diese Drahtzuleitungen hatten etwa 50 cm Länge und endeten an Klemmschrauben. Von hier führten Gitter- und Anodenleitung einerseits und die beiden Heizleitungen andererseits in verdrehten Doppelleitungen zu entsprechenden Klemmen am Schalttisch.

Bei geringfügigen Bewegungen der Kabel zeigten sich zunächst Änderungen der Intensität und Wellenlänge, die auf ungenügende Drosselwirkung zwischen Sender und der Schaltung hindeuteten. Dieser unangenehmen Erscheinung wurde durch Überbrückung der parallelen Gitter- und Anodenleitung mit einem Blockkondensator ( $C_1$  in Fig. 1) abgeholfen. Auf diesem kurzen Paralleldrahtsystem bildet sich eine stehende Welle aus, da der verwandte Blockkondensator von 1000 cm für eine Frequenz von  $3 \cdot 10^8$  Hz nur einen

Widerstand von  $0,5 \Omega$  besitzt, somit als reflektierende Brücke wirkt. Die reflektierte Welle hat natürlich eine wesentliche Rückwirkung auf die Schwingung in der Röhre. Der Kondensator brachte auch neben der Verhinderung, daß Energie auf die Zuleitungen hinausläuft, eine bedeutende Steigerung der Schwingintensität, sobald die Entfernung Röhre-Kondensator etwa  $\lambda/2$  betrug, d. h. den Abstand zweier Strombäuche darstellt.

Ein zweiter Kondensator  $C_2$  in entsprechender Lage zwischen den beiden Heizzuleitungen brachte nur noch eine unwesentliche Energievergrößerung, wurde jedoch beibehalten. Diese Drähte wirken nur als locker angekoppelter Kreis.

Wie experimentell gefunden wurde, konnte durch Verschieben des Anodengitterkondensators nicht nur die Intensität der Schwingung, sondern auch die Wellenlänge um mehrere Prozent verändert werden. Dieser Sachverhalt wurde später benutzt, um die Wellenlänge während sämtlicher Messungen auf konstantem Wert zu halten. Die Erscheinungen der Verstärkung der Schwingintensität bei Resonanz und der Wellenlängenbeeinflussung durch ein angekoppeltes Lechersystem sind von Scheibe<sup>1)</sup>, und Gill und Morell<sup>2)</sup> näher untersucht worden.

#### b) Speiseleitung und Antenne

Die Zuleitung der Schwingenergie vom Sender zur Antenne geschah über ein Paralleldrahtsystem von 1,0 cm Drahtmittenabstand. Die Leitung bestand in den festen Teilen aus 2,5 mm starken Messingröhrchen, in denen die zur Justierung verschiebbaren Teile bewegt werden konnten. Direkt hinter dem Röhrensockel waren die von den Gitter- und Anodenklemmen kommenden Drähte auf 1,0 cm zusammengeführt. In einem Abstand von  $\lambda_0/4$  von der Röhre war jede Leitung durch einen zylinderförmigen Blockkondensator  $C_3$  von je 300 cm Kapazität unterbrochen, der axial zu den Drähten angebracht war. Ohne eine Störung der Fortpflanzung der Welle wurde hierdurch die zwischen Anode und Gitter liegende Gleichspannung von der weiteren Speiseleitung abgehalten, um eine Elektrolyse zwischen den Ausführungen der Sendeantenne im Trog zu vermeiden. Da die Wand des Steinguttroges nicht durchbohrt werden konnte, mußte die Zuleitung in die Flüssigkeit senkrecht geführt werden. Um dies zu erreichen, wurde die Leitung beim Kondensator  $C_k$  (vgl. Fig. 1) senkrecht hochgeführt und ein Drahtbügel  $P$  posaunenauszugförmig eingesetzt, mit dem die Länge des gesamten

1) A. Scheibe, vgl. K. Kohl, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 9. S. 275. 1930.

2) E. W. B. Gill u. J. H. H. Morell dgl.

Paralleldrahtsystems abgestimmt werden konnte. Der Kondensator  $C_k$ , ein Kurzwellendrehkondensator von wenigen Zentimetern Kapazität, der in einem Strombauche angebracht war, verhinderte eine Rückwirkung der verschiedenen Einstellungen des Trogsystems auf den Sender.

Die Einführung der Speiseleitung in den Trog geschah durch das senkrechte, 3,2 cm weite Glasrohr  $G$ , das an seinem unteren Ende einen horizontalen Ansatz hatte, hier, wie auch am oberen Ende waren die Drähte durch Korke geführt und mit Pizein verkittet. In den nur wenig herausragenden Messingröhrchen stecken die Antennen  $A$ , senkrecht gebogene, horizontal liegende Messingdrähte von je 2,5 cm Länge. Jede Hälfte der strahlenden Antenne war somit  $\lambda/4$  lang, und es war zu erwarten, daß eine genügend reine Dipolstrahlung von ihr ausgehen werde.

#### c) Der Parabolreflektor

Die Sendeantenne stand in der Brennnlinie eines Parabolreflektors von 2,65 cm Brennweite, 18 cm Öffnung und 35 cm Länge.

Die Entfernung zwischen Antenne und Spiegel betrug ungefähr  $\lambda/4$ , damit die vom Spiegel reflektierte Welle am Orte der Antenne mit dieser in gleicher Phase schwinde. Diese Bedingung konnte natürlich nicht genau eingehalten werden, da die Wellenlänge in der Flüssigkeit mit ihrer Temperatur und ihrer Konzentration veränderlich war. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß dieser Effekt einen merklichen Einfluß auf die Messungen ausübt.

Als Material für den Reflektor diente Packfongblech, eine Nickel-Kupfer-Legierung. Eine Oxydation der Oberfläche trat hier genau wie bei Messingblech ein, wenn es längere Zeit in Wasser oder neutralen Salzlösungen gestanden hat. Ein Einfluß auf die Leitfähigkeit der Lösung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

#### d) Der Empfänger

Ähnlich wie die Sendeantennen bestanden die Empfangsantennen aus zwei 2,5 cm langen horizontalen Drahtenden, den ersten parallel. Eine anschließende Paralleldrahtleitung von etwa  $\lambda_0/4$  Länge war in einem 2,0 cm weiten Rohre senkrecht hochgeführt und oben durch einen Blockkondensator (250 cm) und Detektor, in Reihe geschaltet, überbrückt. Es hatte sich erwiesen, wie bei anderen Versuchen mit der gleichen Kombination festgestellt worden war, daß man so die Intensität einer stehenden Welle ohne grundsätzliche Störung nachweisen kann. Dies ist verständlich, wenn man den hohen Widerstand des Kristalldetektors berücksichtigt.

Die Gleichspannung wurde von den Detektorbuchsen über Hochfrequenzdrosseln abgeführt. Die Drosseln waren freitragend aus 1,2 mm starkem umsponnenem Kupferdraht in 25 Windungen mit 2,0 cm Durchmesser gewickelt. Längere Spulen brachten keine Verbesserung. Die Wirkung dieser Drosseln besteht darin, die von der Verbindungsleitung Detektor-Galvanometer aufgenommene Strahlung vom Detektor abzuhalten um einen niedrigen Nullausschlag zu erreichen. Als Beobachtungsinstrument wurde ein Siemens & Halske Drehspulgalvanometer mit aperiodischer Einstellung verwendet. Um die ganze Länge der Skala ausnutzen zu können, wurde entsprechend der verschiedenen Absorption der Lösungen die Empfindlichkeit durch einen Rheostaten im Nebenschluß reguliert ( $2 \cdot 10^{-6}$  Volt/Skt.).

Zur Vermeidung gewisser Störungen, die durch die Überlagerung mehrerer stehender Wellen leicht entstehen können, wenn sich der Empfänger in einem Spannungsbauch befindet, wurde er bei den im folgenden beschriebenen Messungen stets in der Nähe eines Spannungsknotens im Abstände 15,65 cm vom Reflektorscheitel aufgestellt.

#### e) Der Spiegel

Um einen gut ebenen Spiegel zu erhalten, wurde eine geschliffene Glasplatte von 30 cm Breite mit einem Silberüberzug versehen. Sie ragte 18 cm tief in die Flüssigkeit. Die reflektierende Fläche war zum Schutz des Silberspiegels gegen Abblättern mit einem Aluminiumbronzelack überspritzt, der sich durch große Haltbarkeit in den Lösungen bewährt hat.

#### f) Mechanischer Aufbau

Sendeantenne, Reflektor, Empfänger und Spiegel waren justierbar auf 4 Reitern befestigt, die entlang einer Schiene aus Vierkantmessingrohr gleiten konnten. An jedem der Reiter war ein Zeiger mit Strichmarke angebracht; ihre Stellungen ließen sich an einem Metallmaßstab ablesen, der der Hauptschiene parallel lag.

Die inneren Maße des Beckens betragen: Länge 60 cm, Breite 39 cm, Höhe 21 cm. Bei normaler Füllung mit eingetauchten Apparateilen wurden 42,7 Liter Flüssigkeit benötigt. Die Flüssigkeitshöhe wurde durch eine Strichmarke am Spiegel kontrolliert oder mittels eines Maßstabes der Abstand bis zur Messingschiene geprüft. Innerhalb 1–2 mm Differenz, die leicht durch Verdunsten, besonders beim Erwärmen während der Messung der Temperaturabhängigkeit entstand, konnte kein Einfluß auf Gestalt oder Lage der Resonanzkurven festgestellt werden.

### 5. Meßfehler

Bei der Bestimmung der Flüssigkeitswellenlänge  $\lambda$  sind als Fehlerquellen die Einstellung des Spiegels und die graphische Auswertung der Resonanzkurven zu berücksichtigen. Die Unsicherheit der Einstellung betrug stets weniger als 0,1 mm, wie aus dem Galvanometerausschlag bei wiederholter Einstellung hervorging.

Die graphische Ermittlung der Resonanzlage brachte eine Unsicherheit von 0,1 mm bis höchstens 0,2 mm (für das 3. stärker gedämpfte Maximum  $l_3$  bei höherer Absorption) mit sich. Ausschlaggebend für den Fehler der Flüssigkeitswellenlänge  $\lambda$  ist die Genauigkeit, mit der sich die Verschiebungsgeraden (vgl. 6b) eindeutig legen lassen. Für die aus der Differenz der Resonanzlagen ermittelte Wellenlänge von durchschnittlich 10,8 cm beträgt der Fehler 0,02 cm oder  $2^{\circ}_{00}$ . Die für die Luftwellenlänge  $\lambda_0 = 92,45 \pm 0,10$  cm geforderte Fehlergrenze von  $1^{\circ}_{00}$  genügte, um die Ungenauigkeit der Wellenlängenregulierung und der Kontrolle am Lechersystem zu umfassen.

Wie an Hand der Messungen noch gezeigt werden wird, geht die Streuung der Werte für den Brechungsindex nur ausnahmsweise über eine Fehlergrenze von  $\pm 2^{\circ}_{00}$  hinaus. Bei Berechnung der DK. ist somit der relative Fehler  $\pm 4^{\circ}_{00}$ .

Zu unterscheiden von diesen Fehlern der Einzelbeobachtung ist der Fehler, der durch die Unsymmetrie der Resonanzkurven bei Absorption auftritt und eine gangartige Verlagerung der Resonanzspitzen zur Folge hat. Diese Erscheinung wird später (Abschn. 7) besprochen.

Änderungen der Empfindlichkeit des Detektors waren selten, sie hatten entweder einen sehr langsamen Gang (Ermüdung), so daß während der Aufnahme einer Resonanzkurve keine Verzerrung zu befürchten war, oder sie traten plötzlich als Folge von Erschütterungen ein und waren an den Sprungstellen im Kurvenverlauf sofort zu erkennen.

Die Inkonstanz der Schwingintensität des Senders konnte leicht zu Fehlern Anlaß geben, ihre Abhängigkeit von Heizstrom und Gitterspannung ist sehr zu beachten. Durch zweifache Aufnahme der Resonanzspitzen für jede Temperatur waren Unregelmäßigkeiten feststellbar, und plötzliche Schwankungen, zurückzuführen auf schlechte Kontakte in der Senderschaltung oder in der Speiseleitung, konnten aus Zuckungen des Galvanometerausschlages erkannt werden.

### 6. Kontrolle der Apparatur durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex des Wassers

#### a) Beobachtungsweise

Damit der Sender konstante Wellenlänge und Energie ausstrahlt, mußte bis zu  $\frac{3}{4}$  Std. nach Einschalten des Heizstromes

gewartet werden. Vor und nach jeder Bestimmung der Flüssigkeitswellenlänge  $\lambda$  wurde die Luftwellenlänge  $\lambda_0$  am Lechersystem kontrolliert und im Falle eines Überschreitens der Fehlergrenze von  $1\text{ }^{\circ}/_{00}$

durch Verschieben des Blockkondensators zwischen Gitter- und Anodenzuleitung (vgl. 4a) wieder auf den für alle Messungen beibehaltenen Wert  $\lambda_0 = 92,45 \pm 0,10\text{ cm}$  einreguliert. Eine vollständige Resonanzkurve, die durch Verschiebung des Spiegels längs des ganzen Beckens bei Füllung mit destilliertem Wasser erhalten wurde, ist durch Fig. 2a wiedergegeben.

Bei der Betrachtung der Figur fällt zunächst auf, daß außer den Hauptmaximis auch noch Nebenmaxima auftreten, deren Abstand um etwa  $10\%$  größer ist, als der der Hauptmaxima. Eine einwandfreie Erklärung dieser Erscheinung ist nicht gelungen. Der ziemlich große Nullausschlag, der von gebeugten Wellen herrührt, tritt deshalb stark hervor, weil der Empfänger, wie unter 4d erwähnt wurde, nahe einem Minimum der

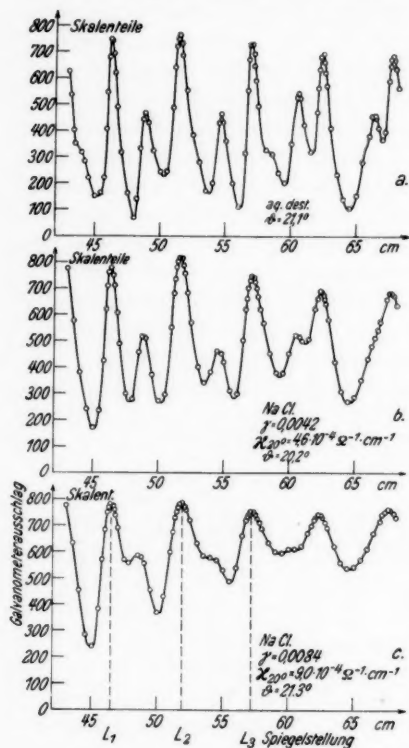


Fig. 2

elektrischen Feldstärke der Welle angebracht war.

Da die Beobachtung rasch geschehen mußte, wurden im folgenden nur die Spitzen des ersten und dritten Maximums (Spiegelstellungen  $L_1$  und  $L_3$  vgl. Fig. 2c) aufgenommen und so die Länge der Welle bestimmt.

Eine schnelle Messung war besonders bei Temperaturen über  $35^\circ$  nötig. Vermittels zweier Tauchsieder wurde etwas über die zur Messung gewünschte Temperatur aufgeheizt und während des langsamen Absinkens beobachtet. Die Temperatur wurde an einem in  $1/10^\circ$  geteilten Thermometer abgelesen, und zwar vor und nach der



Aufzeichnung der zwei Resonanzspitzen. Bei jeder Temperaturstufe konnte so zweimal die Lage beider Maxima bestimmt werden und war stets in guter Übereinstimmung unter Berücksichtigung der Temperaturverschiebung.

#### b) Auswertung

Zur Berechnung des Brechungsindex aus den gewonnenen Resonanzlagen erwies es sich nicht als praktisch, aus jeder so gewonnenen Wellenlänge  $n = \frac{\lambda_0}{\lambda}$

einzelnen zu berechnen. Es wurden vielmehr die Verschiebungen der  $l_1$ - sowie der  $l_3$ -Werte als Funktionen der Temperatur aufgetragen; wie die Fig. 3 erkennen läßt, liegen die zu einer bestimmten Konzentration gehörigen Meßwerte jeweils auf einer Geraden, die als die „Verschiebungsgerade“ bezeichnet werden soll. Die durch den Abstand beider Verschiebungsgeraden für jede Temperatur gegebene Wellenlänge wurde bei 20,0°, 25,0° und 30,0° ausgewertet.

Das abgestimmte System zwischen Reflektor und Spiegel hat im Falle der ersten und dritten Resonanzlage ( $l_1$  und  $l_3$ ) eine Länge von  $2\lambda$  bzw.  $3\lambda$ . Die Verlagerungen der Resonanzstellungen des Spiegels infolge einer Wellenlängenänderung müssen sich deshalb wie 2:3 verhalten. Innerhalb 2% stimmt das aus der Neigung der Verschiebungsgeraden ermittelte Verhältnis der Spiegelverschiebungen hiernit überein.

Die auf diese Weise in mehreren unabhängigen Meßreihen erhaltenen Werte von  $n$  sind in der Tab. 1 angeführt. Sie ergeben eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur im untersuchten Bereich.

Wie von den Wellenlängenmessungen längs Drähten nach der 1. Drudeschen Methode bekannt ist, fallen auch hier die Meßwerte zu groß, damit  $n$  zu klein aus. Die beschränkten Gefäßdimensionen sind für diesen Fehler verantwortlich zu machen. Um die Temperaturkurve des Wassers und besonders die Messungen an Harnstoff mit Ergebnissen anderer Beobachtungsmethoden vergleichen zu

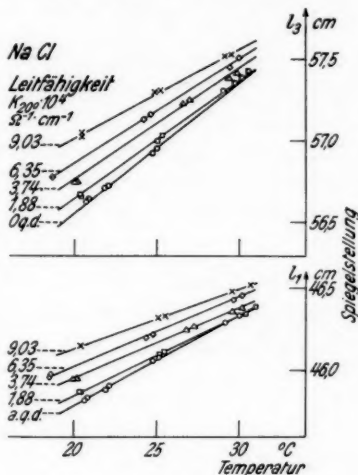


Fig. 3



Tabelle 1

Datum	20°	25°	30°
25. 9.	$n = 8,600$	8,497	8,397
20. 10.	$n = 8,584$	8,482	8,382
6. 11.	$n = 8,608$	8,497	8,389
24. 11.	$n = 8,600$	8,489	8,382
Mittelwert $n = 8,598$		8,491	8,388
$n_{\text{korr.}} = 8,933$		8,822	8,715

können, wurde der Bezugswert  $n_{20^\circ}^2 = 79,80$  für den Vergleich zugrunde gelegt, der aus einer nach Tabellen von Kockel<sup>1)</sup> angefertigten Kurve entnommen ist. Die korrigierten Werte sind mit  $n_{\text{korr.}}$  bezeichnet und gemäß  $n_{\text{korr.}} = 1,039 \cdot n$  berechnet.

Der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex pro Grad ergibt sich zwischen 20° und 30° zu

$$\Delta n_{\text{korr.}} = 0,022$$

in guter Übereinstimmung mit den bisher hierfür vorliegenden Werten. In Fig. 9 (unterste Kurve) sind die Quadrate  $n_{\text{korr.}}^2$  der Meßwerte gemeinsam mit der Kockelschen Kurve eingezeichnet.

#### 7. Messungen an starken Elektrolyten

Bei der Ausmessung der Salzlösungen wurde in gleicher Weise, wie vorhin für Wasser beschrieben, vorgegangen. Zunächst wurden die Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  als Vertreter eines 2- und eines 1-wertigen Salzes untersucht. Die Absorption der Lösungen brachte eine Abnahme der empfangenen Energie mit sich, die durch Vergrößerung des Galvanometershunts ausgeglichen wurde, um stets Ausschläge über die ganze Skala zu erhalten.

Der Verlauf der gesamten Resonanzkurven bei Zimmertemperatur ist für eine  $\text{NaCl}$ -Lösung mittlerer und stärkster gemessener Leitfähigkeit durch Figg. 2b und 2c gegeben. In Fig. 3 sind die für verschiedene angegebene Konzentrationen gemessenen Verschiebungsgeraden der Resonanzlagen eingezeichnet. Die aus den bei 20°, 25° und 30° C ausgewerteten Wellenlängen berechneten  $n$ -Werte sind in Fig. 4 dargestellt. Als Abszisse wurde nicht die Konzentration, sondern die in einer gewöhnlichen Meßbrücke bestimmte Leitfähigkeit  $\kappa$  eingetragen.

Die in Fig. 4 eingezeichneten Kurven sind durch die für  $\text{MgSO}_4$  allein gefundenen Punkte gezogen. Wie bereits erwähnt wurde, beträgt

1) K. Kockel, Ann. d. Phys. 77. S. 417. 1925.

der relative Fehler einer  $n$ -Bestimmung  $2\%$ . Zeichnet man zu den obigen Kurven die entsprechenden Fehlergrenzen ein, so sieht man, daß die Werte für NaCl innerhalb dieser zu liegen kommen, und somit der Abfall von  $n$  mit steigender Konzentration sich als eindeutige Funktion der Leitfähigkeit herausstellt.

Es mußte zunächst klargestellt werden, ob die Abnahme des Brechungsindex durch eine wirkliche Verkürzung der Wellenlänge in der Flüssigkeit oder durch eine Verzerrung der Resonanzkurve und Verlagerung der Spitzen bei Absorption hervorgerufen wird. In der Salzsäure ist ein Elektrolyt gegeben, der die dreifache Äquivalentleitfähigkeit des NaCl besitzt. Bei so schwacher Konzentration, wie sie zur Erreichung einer Leitfähigkeit von  $\kappa = 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

nötig ist, ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach noch keine Abnahme der DK. bzw. von  $n$  zu erwarten. Wenn also hier ähnliche Effekte auftreten, dann können sie nur auf die Dämpfung zurückzuführen sein.

Bevor mit den Messungen an HCl begonnen werden konnte, mußten die Metallteile vor der Einwirkung der Säure geschützt werden, da durch die großen reagierenden Flächen des Spiegels und des Reflektors eine schnelle meßbare Abnahme der Leitfähigkeit erfolgte, wenn die blanken Metallflächen mit der Säure nur einige Stunden in Berührung waren. Die vollständige Durchmessung einer Elektrolyt-

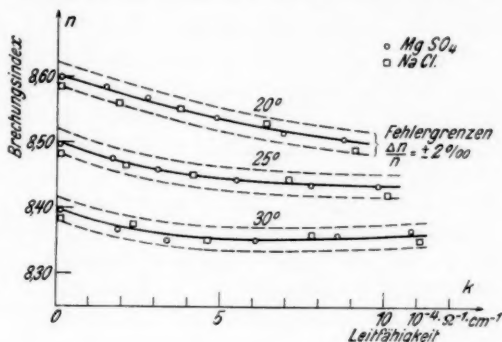


Fig. 4

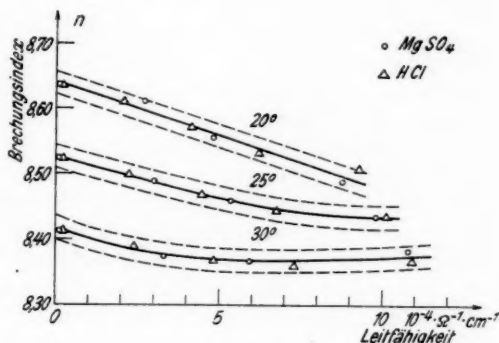


Fig. 5

lösung bei verschiedenen Konzentrationen beanspruchte etwa 4 Tage. Als säurefest wurde ein schnelltrocknender Nitroöllack befunden, die schwarze Färbung ermöglichte eine gute Kontrolle der gleichmäßigen Auftragung.

Der Übergang des Reflektors, des Spiegels und der Antennen brachte eine Veränderung der Reflexionsbedingungen mit sich. Dies zeigt sich in der Anordnung der Verschiebungsgeraden und den daraus erhaltenen  $n$ - $\kappa$ -Kurven (Fig. 5). Die Abweichung im Verlauf der letzteren gegenüber den mit blanken Metallteilen bei den Neutralsalzen erhaltenen ist gering, bereits außerhalb der Fehlergrenze liegt jedoch die Erhöhung der  $n$ -Werte für reines Wasser. Es wurde deshalb zur Klarstellung der Herkunft dieser Verlagerung eine  $\text{MgSO}_4$ -Lösung unter den gleichen Bedingungen durchgemessen und gemeinsam mit den für  $\text{HCl}$  gefundenen Werten eingetragen. Die alleinige Abhängigkeit der resultierenden Kurve von der Leitfähigkeit tritt hier wieder klar hervor. Man sieht also, daß die Dämpfung allein eine Änderung des Abstandes der Maxima zur Folge hat, die bei der Berechnung des Brechungsindex Abweichungen von der gemessenen Größenordnung gegenüber dem Wert des reinen Wassers erscheinen läßt.

Ein Vergleich des Brechungsindex verschiedener Lösungen ist deshalb nur bei gleicher Leitfähigkeit möglich und zwar maximal bis zu  $\kappa = 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . In diesem Bereich bleibt der Temperaturkoeffizient fast unverändert und eine Abweichung gegenüber der für die starken Elektrolyte gefundenen  $n$ - $\kappa$ -Kurve läßt sich quantitativ auswerten. Aus der Streuung der  $n$ -Werte ergibt sich ein relativer Fehler für die Bestimmung des Brechungsindex von  $\pm 2\%$ . Blüh und Krocze<sup>1)</sup> erhielten bei Messungen mit der 2. Drudeschen Methode eine ähnliche, empirisch ermittelte „Leitfähigkeitskurve“, von der aus die Abweichungen der DK. bei gleicher Leitfähigkeit gemessen wurden. Nimmt man das für die Salzsäure Gesagte als gültig an, so sind Meßwerte über oder unter der Leitfähigkeitskurve als absolute Zu- bzw. Abnahmen gegenüber dem Brechungsindex des reinen Wassers anzusehen.

#### 8. Messungen an stark konzentrierten Substanzen

##### a) Harnstoff

Der Brechungsindex von Harnstofflösungen ist unter anderen mit einer abgeänderten 1. Drudeschen Methode von Devoto<sup>2)</sup> untersucht worden. Wegen der geringen Leitfähigkeit dieser Substanz

1) O. Blüh u. J. Krocze, Zeitschr. f. phys. Chemie 27. S. 270. 1934.

2) G. Devoto, Gazz. chim. Ital. 63. S. 119. 1933.

differieren die neueren Ergebnisse verschiedener Beobachtungsmethoden erfreulich wenig.

Die Messung wurde hier bis zu einer Konzentration von 1,00 Mol/Liter (6,00 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> Lösung) durchgeführt.

Die Leitfähigkeit betrug maximal  $\kappa = 0,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , die Dämpfung gegenüber reinem Wasser ist daher sehr schwach und die Ver-

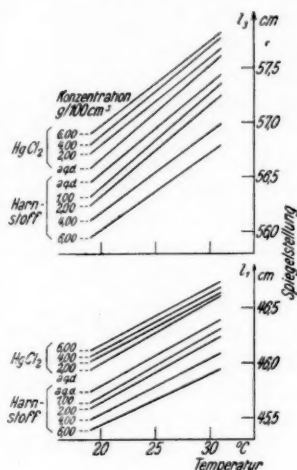


Fig. 6

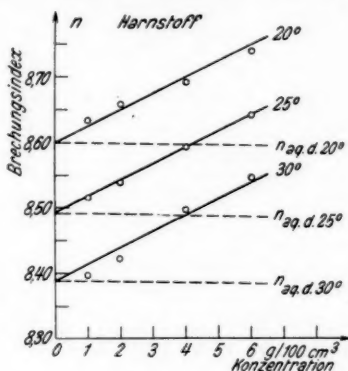


Fig. 7

schiebungsgeraden (Fig. 6) haben einen regelmäßigen, der Konzentration proportionalen Abstand voneinander. Erst bei der 0,67

und 1,00-molaren Lösung macht sich die von den gut leitenden Lösungen her bekannte schwächere Neigung bemerkbar. Die Verlagerung nach unten bedeutet eine Verkürzung der Wellenlänge und damit eine Zunahme von  $n$ . Es erweist sich bei der geringen Leitfähigkeit als praktisch, die Werte für  $n$  über der Konzentration aufzutragen

(Fig. 7). Die Messungen wurden mit blanken Metallteilen durchgeführt, und es können deshalb die im Anfang bestimmten mittleren  $n$ -Werte für destilliertes Wasser als Bezugspunkte benutzt werden.

Die Erhöhungen  $+\Delta n_{\text{kor.}}$  sind in Fig. 8 über der Konzentration aufgetragen. Es läßt sich eine Gerade ziehen, so daß sämtliche Punkte

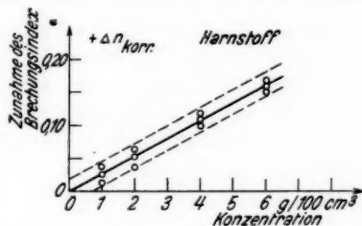


Fig. 8

innerhalb der Fehlergrenze zu liegen kommen. Die nur  $\frac{1}{2} \text{‰}$  des Wertes von  $n$  betragende Korrektur wegen der Leitfähigkeit ist durch die Neigung der Bezugsgeraden berücksichtigt worden.

Wir erhalten somit eine molare Erhöhung von  $n_{\text{kor.}}$  für Harnstoff um  $0,16 \pm 0,02$  Einheiten, für die DK. um  $2,85 \pm 0,4$  Einheiten.

Devoto gibt für die gleiche Konzentration 3,15 Einheiten DK.-Erhöhung an.

Eine gute Übereinstimmung besteht weiter mit den Ergebnissen von Kockel. In Fig. 9 sind nach Tabellen von Kockel im benötigten Temperaturbereich die Temperatur-DK.-Kurven für Lösungen von 10 und 15‰ (Gewichtsprozent) eingezeichnet<sup>1)</sup>.

Aus Fig. 8 berechnet sich für eine Konzentration von 5‰ eine Erhöhung der DK. um  $2,5 \pm 0,3$

Einheiten, die in Fig. 9 über den eigenen Werten für reines Wasser eingetragen ist. Der parallele Verlauf und der fast äquidistante Abstand der Geraden untereinander ist befriedigend.

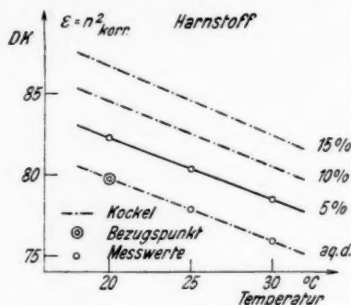


Fig. 9

#### b) Quecksilberchlorid

Von Blüh und Kroczeck war gefunden worden, daß  $\text{HgCl}_2$  in wäßriger Lösung eine deutliche Abnahme der DK. mit steigender Konzentration zeigt. Dieser Befund sollte durch die folgenden Messungen nachgeprüft werden. Bei der geringen Leitfähigkeit des  $\text{HgCl}_2$  konnte bis zu einer Konzentration von 0,221 Mol/Liter (6,00 g  $\text{HgCl}_2$  in 100 cm<sup>3</sup>-Lösung) vorgedrungen werden, die Sättigungsgrenze liegt für 20° bei 6,2–6,8 g anhydrischer Substanz in 100 cm<sup>3</sup>-Lösung<sup>2)</sup>. Nach Angaben von Grotrian<sup>3)</sup> beträgt bei 0,196 Mol/Liter die Leitfähigkeit  $\kappa = 4,21 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die untersuchte Lösung zeigte eine Leitfähigkeit von nur  $\frac{1}{3}$  dieses Wertes. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Substanz nicht chemisch rein war und deshalb zu Komplexbildung neigte.

1) Die in der Kockelschen Arbeit angegebene Tabelle enthält für eine 5‰ige Lösung offensichtlich verdruckte Zahlenwerte, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

2) Aus Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. II, S. 1070.

3) Aus Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. I, S. 657, Erg.-Bd. IIa, S. 350.

Der in Tabellen vorliegende Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit konnte hier zu Umrechnung nicht verwendet werden und ist deshalb für die gemessenen Lösungen neu bestimmt worden.

In Fig. 6 sind wieder die Verschiebungskurven dargestellt. Die Differenz der Resonanzlagen für destilliertes Wasser gegenüber denen zu den Harnstoffmessungen gehörigen ist durch die Lackierung bedingt, die vor dem Einbringen des  $\text{HgCl}_2$  erneuert wurde, da bereits kleine Löcher im Lacküberzug zu kräftiger Amalgambildung und Zerstörung des Spiegels und des Reflektors führten.

Im Gegensatz zu den Verschiebungskurven der Harnstofflösungen



Fig. 10



Fig. 11

liegen hier die fast parallelen Geraden nach oben verschoben. Es liegt demnach eine Verlängerung der Wellenlänge vor, und die Abnahme des Brechungsindex ist aus Fig. 10 ersichtlich, wo die Werte desselben über der Leitfähigkeit aufgetragen sind.

Die Abnahmen  $-\Delta n_{\text{korr.}}$  sind für jede Konzentration in Fig. 11 eingetragen. Die molare Erniedrigung von  $n_{\text{korr.}}$  wegen der niedrigen Sättigungsgrenze des  $\text{HgCl}_2$  nicht erreichbar, ergibt sich extrapoliert zu  $0,32 \pm 0,08$  Einheiten, für die DK. beträgt sie  $5,7 \pm 1,6$  Einheiten. Der von Blüh und Krocze gefundene Wert ist in Fig. 11 eingezeichnet und innerhalb der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung.

## 9. Diskussion der Meßergebnisse

### a) Brechungsindex und DK.

Zum Vergleich der vorliegenden Messungen mit der Debye-Onsager-Falkenhagenschen Theorie sind zunächst aus den gemessenen Werten des Brechungsindex die DK. zu berechnen.

Betrachtet man eine ebene Welle, die sich in einem homogenen, isotropen Körper, der eine elektrische Leitfähigkeit besitzt,

fortpflanzt, so ergeben sich aus der Maxwellschen Theorie die Beziehungen

$$\varepsilon \mu = n^2 - k^2$$

$$n k = \mu \kappa \tau,$$

hierbei bedeuten

$\mu$  = magnetische Permeabilität

$k$  = Extinktionskoeffizient

$\kappa$  = Leitfähigkeit in e. st. E.

$\tau$  = Schwingungsdauer der Welle,

es folgt demnach für  $\mu = 1$

$$\varepsilon = n^2 \left[ 1 - \left( \frac{\kappa \tau}{n^2} \right)^2 \right].$$

Im Falle der Messung an wäßrigen Elektrolyten mit der maximalen Leitfähigkeit von  $\kappa = 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und unter Benutzung einer Schwingung der Luftwellenlänge  $\lambda_0 = 92,45 \text{ cm}$  erhält man hieraus

$$\varepsilon = n^2 [1 - 0,0011].$$

Man begeht also nur einen Fehler von  $1^0/_{00}$ , wenn man nach der einfachen Formel  $\varepsilon = n^2$  rechnet und kann daher diese Formel innerhalb des erwähnten Konzentrationsbereiches unbedenklich benutzen, da der Meßfehler für die DK.  $4^0/_{00}$  beträgt.

#### b) Die Meßergebnisse unter Berücksichtigung der Hochfrequenzleitfähigkeit

In der Darstellung des Brechungsindex  $n$  als Funktion der Leitfähigkeit  $\kappa$  war die in der Brücke bestimmte Niederfrequenzleitfähigkeit als Abszissenmaßstab benutzt worden. Es soll jetzt erörtert werden, ob die Berücksichtigung der für HCl, NaCl und  $\text{MgSO}_4$  verschiedenen Korrekturen, die beim Übergang zur Hochfrequenzleitfähigkeit anzubringen sind, eine Trennung der bisher gemeinsam verlaufenden Kurven bewirkt.

Nach den Formeln der Debye-Onsager-Falkenhagenschen Theorie ist eine Berechnung der Hochfrequenzleitfähigkeit bei Benutzung der von Falkenhagen<sup>1)</sup> (S. 206) berechneten Interpolationstabellen leicht möglich. Bezeichnet  $A_0$  die molare Leitfähigkeit für Niederfrequenz und  $A_\omega$  für die Kreisfrequenz  $\omega$ ,  $A_{10}$  den Relaxationseffekt für die Frequenz Null und  $A_{1\omega}$  für die Frequenz  $\omega$ , dann gilt:

$$A_\omega = A_0 + (A_{10} - A_{1\omega}).$$

1) H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, Hirzel, 1932.



In der untenstehenden Tabelle sind die zu der Berechnung des Verhältnisses der Hochfrequenzleitfähigkeit  $A_\omega$  zur Niederfrequenzleitfähigkeit  $A_0$  benutzten Daten angegeben.

Tabelle 2

$\vartheta = 18^\circ$

$D_0 = 80,6$

$\omega = 2,04 \cdot 10^9$

	$\alpha \cdot 10^4$	$\gamma^*$	$A_\infty^*$	$\Theta \cdot 10^9$	$\omega \cdot \Theta$	$A_{1\omega}/A_{10}$
HCl . . . .	8,97	0,00239	380	7,85	16,0	0,399
NaCl . . . .	8,63	0,00842	109,0	7,77	15,8	0,401
MgSO <sub>4</sub> . . . .	8,37	0,0112	114	5,58	11,4	0,464

	$A_{10}$	$A_{1\omega}$	$A_0$	$A_\omega/A_0$
HCl . . . .	4,17	1,66	375	1,007
NaCl . . . .	2,24	0,90	102,5	1,013
MgSO <sub>4</sub> . . . .	30,5	14,2	150,2	1,11

$\gamma^* =$  Äquivalent-Konzentration

$A_\infty^* =$  Äquivalent-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

$\Theta =$  Relaxationszeit

$D_0 =$  DK. des Lösungsmittels.

Wie man sieht, tritt eine beachtenswerte Zunahme der Leitfähigkeit durch Berücksichtigung der Dispersion nur bei der MgSO<sub>4</sub>-Lösung auf, sie beträgt hier 11%. Die Betrachtung der Figg. 4 und 5 läßt erkennen, daß eine entsprechende Verlagerung der für MgSO<sub>4</sub> gezogenen Kurven keine Trennung der  $n - \alpha$ -Kurven für die ein- bzw. zweiwertigen Elektrolyte selbst bei den maximalen Konzentrationen bewirkt. Deshalb ist darauf verzichtet werden, die Hochfrequenzleitfähigkeit für die schwächeren Konzentrationen zu berechnen und darzustellen.

#### c) Vergleich mit der Debye-Onsager-Falkenhagenschen Theorie

Wie an Hand der Messungen besprochen, war kein Unterschied der DK. innerhalb der Fehlergrenze von 4% für HCl, NaCl und MgSO<sub>4</sub>-Lösungen zu beobachten. Die Übereinstimmung mit der schwach konzentrierten HCl-Lösung machte es wahrscheinlich, daß die DK. im ausgemessenen Leitfähigkeitsbereich mit der des reinen Wassers übereinstimmt.

Es soll nun kurz erörtert werden, wie groß die von der Debye-Onsager-Falkenhagenschen Theorie geforderte DK.-Erhöhung ist. Nach Falkenhagen (S. 214) beträgt der DK.-Überschuß für eine wäßrige Lösung bei der Frequenz 0

für einen 1—1-wertigen Elektrolyten  $D_{\omega=0} - D_0 = 3,79 \cdot \sqrt{\gamma}$ ,

für einen 2—2-wertigen Elektrolyten  $D_{\omega=0} - D_0 = 30,3 \cdot \sqrt{\gamma}$ .

Es bedeuten hierin

$D_0$  = DK. des Lösungsmittels

$D_{\omega=0}$  = DK. der Lösung für die Kreisfrequenz 0

und ferner

$D_{\omega}$  = DK. der Lösung für die Kreisfrequenz  $\omega$ .

Zur Berechnung des Dispersionseffektes ist eine Interpolationstabelle für den Faktor  $\frac{D_{\omega} - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$  angegeben, aus der unter Zugrundelegung der in der Tab. 2 angegebenen Daten die folgende Tab. 3 berechnet wurde.

Tabelle 3

	$\gamma$	$D_{\omega=0} - D_0$	$\frac{D_{\omega} - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$	$D_{\omega} - D_0$
HCl . .	0,00239	0,185	0,0773	0,014
NaCl . .	0,00842	0,384	0,0783	0,027
MgSO <sub>4</sub> .	0,0056	2,27	0,1185	0,269

$\gamma$  = molare Konzentration

Aus Tab. 3 ist zu entnehmen, daß die maximale DK.-Erhöhung um 0,269 Einheiten beim 2-wertigen MgSO<sub>4</sub> auftritt, die Differenz gegenüber HCl beträgt 0,255 Einheiten oder 3,2‰ des Absolutbetrages. Bei dem Meßfehler von 4‰ kann diese Differenz nicht beobachtet werden und der gemessene gemeinsame Verlauf der  $n - \alpha$ -Kurven ist in Übereinstimmung mit der Debye-Onsager-Falkenhagenschen Theorie.

#### d) Der Erniedrigungseffekt an HgCl<sub>2</sub>

Während bei den Lösungen der starken Elektrolyte mit völliger Dissoziation die elektrische Wechselwirkung der Ionen auf das sie umgebende Lösungsmittel ausschlaggebend für die beobachtete DK. ist, steht bei dem schwach dissoziierten HgCl<sub>2</sub> die Wirkung der undissoziierten Moleküle im Vordergrund.

Die Abnahme der DK. läßt sich erklären, wenn man die stark konzentrierte Lösung als ein Gemisch der Dipole des Wassers mit den symmetrisch gebauten dipollosen HgCl<sub>2</sub>-Molekülen<sup>1)</sup> auffaßt. Die lineare Mischungsformel für die Volumenteile lautet für den Brechungsindex

$$n = n_0 \frac{v_0}{v} + n_1 \frac{v_1}{v},$$

1) Nachweis der Existenz der undissoziierten Moleküle mit Hilfe des Ramaneffektes. (L. A. Woodward, Phys. Ztschr. 31. S. 792. 1930.) Vgl. a. Falkenhagen, S. 314.

hierbei bedeuten

$n, v$  = Elektr. Brechungsindex bzw. Volumen der Lösung,  
 $n_0, v_0$  = " " " " des Lösungsmittels,  
 $n_1, v_1$  = " " " " der gelösten Substanz.

Unter Zugrundelegung des Wertes für die DK. des festen  $\text{HgCl}_2$  von 2,95 (Joachim<sup>1)</sup>) erhält man für die höchste gemessene Konzentration von 0,221 Mol/Liter eine Abnahme

$$- \Delta n = 0,08 \text{ Einheiten.}$$

Dasselbe auf die DK. angewandt nach der Formel

$$n^2 = n_0^2 \frac{v_0}{v} + n_1^2 \frac{v_1}{v}$$

fordert eine Abnahme

$$- \Delta n = 0,05 \text{ Einheiten.}$$

Der gemessene Wert  $- \Delta n_{\text{kor.}} = 0,07 \pm 0,02$  liegt zwischen den zwei berechneten und läßt eine Entscheidung zugunsten einer der Mischungsformeln nicht zu, da beide geforderten Verminderungen innerhalb der Fehlergrenze der Meßkurve liegen.

#### Zusammenfassung

Der elektrische Brechungsexponent  $n = \lambda_0/\lambda$  wäßriger Elektrolytlösungen wird mittels freier Wellen (Luftwellenlänge  $\lambda_0 = 92,5 \text{ cm}$ ) bestimmt. Im Flüssigkeitstrog entsteht eine stehende Welle zwischen Parabolreflektor und ebenem Spiegel, durch dessen Stellungen im Resonanzfall die Flüssigkeitswellenlänge ( $\lambda$ ) gegeben ist.

Wie aus der Betrachtung der Resonanzkurven hervorgeht, ist ein Vergleich der Brechungsexponenten von Lösungen gleicher Leitfähigkeit bis maximal  $\kappa = 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  möglich. Unterschiede des Betrages des Brechungsindex über 2 ‰ lassen sich messen und quantitativ auswerten.

Im ausmeßbaren Konzentrationsbereich ist für die Lösungen von  $\text{HCl}$  (molare Konzentration  $\gamma = 0,0024$ ),  $\text{NaCl}$  ( $\gamma = 0,0084$ ) und  $\text{MgSO}_4$  ( $\gamma = 0,0056$ ) keine Abweichung des Brechungsexponenten der Lösungen voneinander feststellbar. Dieses Ergebnis steht innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit der Debye-Onsager-Falkenhagenschen Theorie.

1) Aus Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. II, S. 1035.

Messungen an einer Harnstofflösung bis zur Konzentration von 1 Mol/Liter geben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen verschiedener Beobachtungsmethoden eine molare Erhöhung der DK. um  $2,85 \pm 0,4$  Einheiten.

Eine DK.-Erniedrigung wird an einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung gefunden. Für die 0,22-molare Lösung ist die Abnahme der DK.  $1,25 \pm 0,4$  Einheiten. Diese Abnahme wird durch die Beimischung der symmetrisch gebauten, dipollosen  $\text{HgCl}_2$ -Moleküle zu den Dipolen des Wassers erklärt.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag auf Anregung von Prof. R. Fürth als Doktor-dissertation durchgeführt. Ihm und Herrn Priv.-Doz. O. Blüh bin ich für ihre hilfsbereite Förderung dankbar.

Prag, Juni 1935.

(Eingegangen 29. Juni 1935)

## **Rotation und Schwingung des Methanmoleküls<sup>1)</sup>**

**Von H. A. Jahn**

(Mit 5 Figuren)

Die Schrödingersche Wellengleichung von Methan wird auf Eulersche Winkel und Normalkoordinaten transformiert. Bekannte Ausdrücke von Casimir und Teller und Tisza für die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation werden dabei streng begründet und einige neue Glieder entdeckt, die aber nur im Falle von zufälligen Entartungen von Wichtigkeit sein können. Eine allgemeine gruppentheoretische Methode, wodurch die Einteilung der Rotationseigenfunktionen in nicht kombinierende Teilsysteme erhalten werden kann, wird angegeben und auf Methan angewandt. Die Resultate von Elert werden so in einfacher und vollständiger Weise abgeleitet.

### **Einleitung**

In der Behandlung der Rotation und Schwingung mehratomiger Moleküle in der Quantenmechanik sind, abgesehen von Born und Heisenberg<sup>2)</sup> in der alten Quantenmechanik, nur Born und Oppenheimer<sup>3)</sup> von der Punktmechanik ausgegangen. Diese begründen in strenger allgemeiner Weise die Behandlung des Moleküls in erster Näherung als starr und bekommen allgemeine Ausdrücke für den Energieoperator des Moleküls. Es wird jedoch bei Born und Oppenheimer die Transformation des Energieoperators auf Rotations- und Schwingungskordinaten nicht explizit durchgeführt, und das soll im ersten Teil folgender Arbeit geschehen. Wir haben auf diese Weise das von Casimir<sup>4)</sup> in seiner Dissertation gestellte Problem gelöst. Dabei erhalten wir den bekannten Ausdruck von Klein<sup>5)</sup> für die Schrödingersche Wellengleichung des starren Kreisels, ausgedrückt durch die Komponenten des Gesamtdrehimpulses des Kreisels und gleichzeitig begründen wir in strenger Weise die Ausdrücke die von Casimir<sup>4)</sup> und Teller und Tisza<sup>6)</sup> durch Betrachtung geeigneter Modelle für die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung erhalten worden sind.

1) Dissertation der naturw. Abt. der Phil. Fak. der Universität Leipzig.

2) M. Born u. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74. S. 1. 1924.

3) M. Born u. J. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. 84. S. 457. 1927.

4) H. B. G. Casimir, Dissertation, Leiden 1931, Introd. VII.

5) O. Klein, Ztschr. f. Phys. 58. S. 730. 1929.

6) E. Teller u. L. Tisza, Ztschr. f. Phys. 73. S. 791. 1931.

Die Einteilung der Rotations- und Rotationsschwingungseigenfunktionen in nicht kombinierende Teilsysteme ist in der grundlegenden Arbeit von Hund<sup>1)</sup> untersucht worden. Seine Untersuchungen wurden auf das Methanmolekül von Elert<sup>2)</sup> angewandt. Ausgehend von den Koordinaten, die im ersten Teil eingeführt worden sind, wird im zweiten gruppentheoretischen Teil eine allgemeine gruppentheoretische Methode angegeben, um diese Einteilung in nicht kombinierende Teilsysteme direkt und leicht zu finden. Wir konnten so einen von Elert nur vermuteten Satz direkt beweisen.

Wir beschränken uns auf das Beispiel des Methanmoleküls, obgleich unsere Methoden ganz allgemein gültig und auf beliebige mehratomige Moleküle anwendbar sind. Nur die linearen Moleküle bedürfen einer besonderen Untersuchung, die hier nicht durchgeführt werden soll.

### I. Kinematischer Teil

Das  $\text{CH}_4$ -Molekül besteht aus fünf Kernen und  $f$  Elektronen. Wenn wir folgende Koordinaten einführen:

$x_0j$  die Koordinaten des Schwerpunktes des Moleküls,

$x_{ej}$  die Koordinaten der vier  $H$ -Kerne relativ zum  $C$ -Kern,

$x_{aj}$  die Koordinaten der Elektronen relativ zum Schwerpunkt, alle bezogen auf ein raumfestes Koordinatensystem ( $j = 1, 2, 3$  beschreibt die drei Koordinatenrichtungen), bekommt der Schrödingersche Ausdruck für die kinetische Energie des Moleküls folgende Form:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^3 \left\{ \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{0j}^2} + \frac{1}{M_1} \sum_{e=1}^4 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{ej}^2} + \frac{1}{M_0} \sum_{e=1}^4 \sum_{\sigma=1}^4 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{ej} \partial x_{\sigma j}} + \frac{1}{\mu} \sum_{a=5}^{f+5} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{aj}^2} - \frac{1}{M} \sum_{a=5}^{f+5} \sum_{\beta=5}^{f+5} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{aj} \partial x_{\beta j}} \right\},$$

wo

$M$  = Gesamtmasse des Moleküls,

$M_0$  = Masse des  $C$ -Kerns,

$M_1$  = Masse des  $H$ -Kerns,

$\mu$  = Masse des Elektrons.

Durch unsere besondere Wahl der Koordinaten bleiben die Impulse der Kerne von denen der Elektronen getrennt. Nach Abseparieren

1) F. Hund, Ztschr. f. Phys. 43. S. 805. 1927.

2) W. Elert, Ztschr. f. Phys. 51. S. 6. 1928.

der Schwerpunktbewegung ist die kinetische Energie der Kernbewegung folglich durch

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \sum_e \sum_\sigma B_{e\sigma} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{ej} \partial x_{\sigma j}}$$

mit

$$B_{e\sigma} = \frac{\delta_{e\sigma}}{M_1} + \frac{1}{M_0}$$

gegeben. Wir bringen diese quadratische Form auf Hauptachsen durch Einführung von vier fiktiven Kernen (mit Massen  $\mu_i$ ), deren Koordinaten  $q_{ij}$  in bezug auf den Schwerpunkt durch folgende orthogonale Transformation bestimmt sind:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{0j} = \frac{1}{2} \sum_{e=1}^4 x_{ej}, \\ q_{1j} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{1j} - x_{2j}), \\ q_{2j} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{3j} - x_{4j}), \\ q_{3j} = \frac{1}{2} (x_{1j} + x_{2j} - x_{3j} - x_{4j}), \end{array} \right\} \quad (j = 1, 2, 3).$$

Es wird dann

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \sum_e \sum_\sigma B_{e\sigma} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_{ej} \partial x_{\sigma j}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \sum_i \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{ij}^2},$$

wobei

$$\mu_0 = \frac{M_0 M_1}{M_0 + 4 M_1}$$

und

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = M_1.$$

Diese vier fiktiven Kerne haben die Eigenschaft, daß ihr Trägheitsmoment in bezug auf irgendwelche Achse durch den Schwerpunkt dasselbe ist wie das Trägheitsmoment der fünf wirklichen Kerne in bezug auf dieselbe Achse durch den Schwerpunkt<sup>1)</sup>.

Es sei  $\mathbf{r}_e$  ( $e = 1, \dots, 4$ ) die Vektoren, die vom C-Kern zu den H-Kernen getragen sind, und  $\mathbf{q}_i$  ( $i = 0, \dots, 3$ ) die Vektoren, die vom Schwerpunkt zu den vier fiktiven Kernen reichen. Eine spezielle Lage der Kerne im Gleichgewicht, in der die zweizähligen Achsen des Gleichgewichtstetraeders<sup>2)</sup> mit den Koordinatenachsen zusammenfallen (vgl. Fig. 1), wird durch folgende Werte der Vektoren  $\mathbf{r}_e$  be-

1) Vgl. H. Poincaré, *Leçons de mécanique céleste*, Paris, 2. éd., 1912.

2) Es ist sowohl experimentell als theoretisch sichergestellt, daß die Gleichgewichtskonfiguration des  $\text{CH}_4$ -Moleküls ein regelmäßiges Tetraeder ist.



schrieben, die zugehörigen Werte der Vektoren  $q_i$  lassen sich aus der Transformation (1) berechnen:

$$r_1 = \frac{a}{\sqrt{2}} (x + y + z), \quad q_0 = \frac{1}{2} \sum r_i = 0,$$

$$r_2 = \frac{a}{\sqrt{2}} (-x - y + z), \quad q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) = a(x + y),$$

$$r_3 = \frac{a}{\sqrt{2}} (-x + y - z), \quad q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_3 - r_4) = a(-x + y),$$

$$r_4 = \frac{a}{\sqrt{2}} (x - y - z), \quad q_3 = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r_3 - r_4) = \sqrt{2} a z.$$

Hier bedeuten  $x, y, z$  die Einheitsvektoren des raumfesten Koordinatensystems und  $2a$  die Seitenlänge des Tetraeders (vgl. Fig. 1).

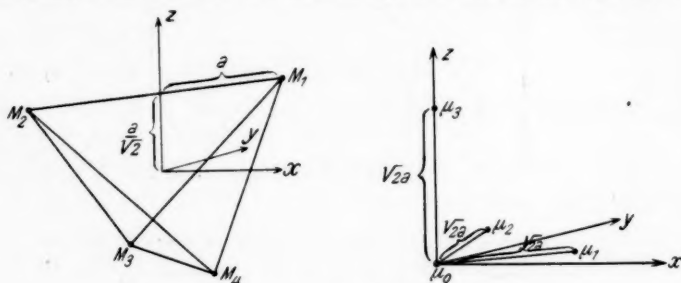


Fig. 1. Die spezielle Lage  $Q_0$  der  $H$ -Kerne relativ zum raumfesten Koordinatensystem, mit zugehöriger Konfiguration der fiktiven Kerne

Diese Konfiguration wird durch einen Punkt  $Q_0$  im 12dimensionalen Konfigurationsraum der vier fiktiven Kerne dargestellt<sup>1)</sup>:

$$Q_0 = a(0, x + y, -x + y, \sqrt{2}z).$$

Wenn wir dieser Konfiguration alle gedrehten Lagen erteilen, beschreibt der Punkt  $Q_0$  eine geschlossene 3dimensionale Mannigfaltigkeit  $M_0$  im Konfigurationsraum; durch Spiegelung am Anfangspunkt bekommen wir die Gleichgewichtsmannigfaltigkeit  $M'_0$  der gespiegelten Konfiguration. Die beiden Mannigfaltigkeiten liegen auf der Oberfläche einer 12 dimensional Kugel (vgl. Fig. 2). Durch eine infinitesimale Drehung um die  $x$ -Achse um den Winkel  $d\omega$  wird die Konfiguration  $Q_0$  in  $Q_0 + x Q_0 d\omega$  übergeführt, wobei

$$x Q_0 = a(0, z, z, -\sqrt{2}y).$$

1)  $(0, x, y, z)$  ist eine Abkürzung für  $(0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1)$ .

Dieser Vektor und die ähnlichen Vektoren

$$y Q_0 = a(0, -z, z, \sqrt{2}x),$$

$$z Q_0 = a(0, y - x, -y - x, 0)$$

sind tangierende Vektoren zur Mannigfaltigkeit  $M_0$  im Punkt  $Q_0$ .

Die normalen Schwingungen der Konfiguration  $Q_0$  werden beschrieben im Konfigurationsraum durch neun Vektoren  $Q_r$  ( $r = 1, \dots, 9$ ),

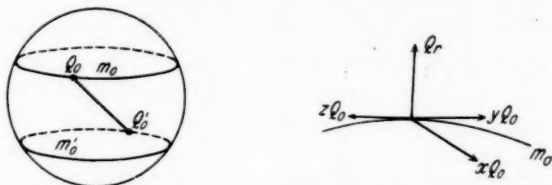


Fig. 2. Die Gleichgewichtsmannigfaltigkeiten  $M_0$ ,  $M'_0$  mit tangierenden Vektoren  $x Q_0$ ,  $y Q_0$ ,  $z Q_0$  und dazu orthogonalen Vektoren  $Q_r$ .

die orthogonal untereinander und zu diesen drei tangierenden Vektoren sind (vgl. Fig. 2), wobei die Orthogonalität im Sinne der kinetischen Energie als Metrik zu verstehen ist, d. h. wenn

$$Q = (q_0, q_1, q_2, q_3) \text{ und } Q' = (q'_0, q'_1, q'_2, q'_3)$$

zwei Vektoren im Konfigurationsraum sind, dann ist das Skalarprodukt  $(Q, Q')$  folgendermaßen definiert:

$$(Q, Q') = \sum_i \mu_i (q_i, q'_i) = \mu_0 (q_0, q'_0) + \mu_1 \sum_{k=1}^3 (q_k, q'_k).$$

Die  $Q_r$  sind Einheitsvektoren im gewöhnlichen Sinne und die Verrückungen der Kerne werden durch  $Q_r \eta_r$  gegeben, wo die  $\eta_r$  ( $r = 1, \dots, 9$ ) die Amplituden der Schwingungen bestimmen (Normalkoordinaten).

Die normalen Schwingungen des Methans sind fast, aber nicht ganz, durch die Symmetrie des Potentialfeldes bestimmt. Wir benutzen, nach Teller<sup>1)</sup>, Koordinaten, die durch die Verrückungen der H-Kerne so dargestellt werden, wie in Fig. 3 gezeigt ist. Die wirklichen Normalschwingungen werden erhalten durch lineare Kombination der beiden Tripeln von 3fach entarteten Schwingungen. Nach Umrechnung finden wir für die entsprechenden Verrückungen der fiktiven Kerne folgende Werte:

1) Vgl. M. Born, Optik, Berlin 1933, § 100, dessen Entwurf von E. Teller stammt.

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= (x, 0, 0, 0), & Q_5 &= \frac{1}{2} (0, z, z, \sqrt{2}y), \\
 Q_2 &= (y, 0, 0, 0), & Q_6 &= \frac{1}{2} (0, z, -z, \sqrt{2}x), \\
 Q_3 &= (z, 0, 0, 0), & Q_7 &= \frac{1}{2} (0, x+y, x-y, 0), \\
 Q_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{3}} (0, x+y, -x+y, \sqrt{2}z), \\
 Q_8 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (0, -x-y, x-y, 2\sqrt{2}z), \\
 Q_9 &= \frac{1}{2} (0, -x+y, x+y, 0).
 \end{aligned}$$

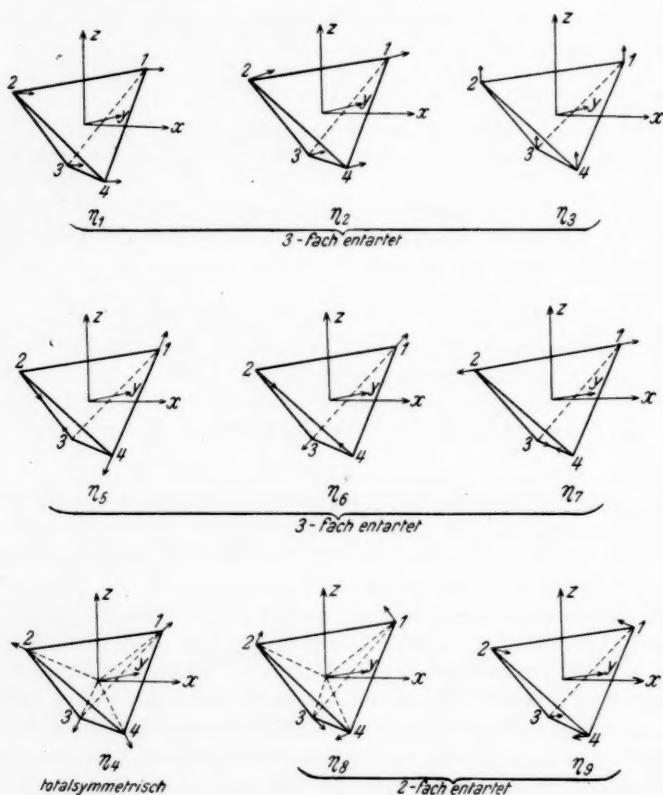


Fig. 3. Normalschwingungen des Methans. Die wirklichen Normalkoordinaten werden erhalten durch lineare Kombination der beiden Tripeln von 3fach entarteten Schwingungen

[Man verifiziert leicht, daß diese Vektoren untereinander und zu den Vektoren  $x Q_0$ ,  $y Q_0$ ,  $z Q_0$  orthogonal sind<sup>1)</sup>].

Wir definieren die 3dimensionalen Drehungen  $R$  als lineare Operatoren für die Punkte  $Q = (q_0, q_1, q_2, q_3)$  in selbstverständlicher Weise durch

$$R Q = (R q_0, R q_1, R q_2, R q_3).$$

Es ist klar, daß diese Operatoren das Skalarprodukt  $(Q, Q')$  invariant lassen. Eine ganz beliebige Kernkonfiguration  $Q$  in der Nähe der Gleichgewichtsmannigfaltigkeit  $M_0$  kann dann eindeutig in der Form

$$(2) \quad Q = R \left( Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r \right)$$

dargestellt werden. Denn von  $Q$  kann ein einziges Lot auf  $M_0$  gefällt werden und, wenn  $R Q_0$  der so bestimmte Punkt von  $M_0$  ist, liegt dann  $R^{-1} Q$  auf einer Normalen zu  $M_0$  im Punkt  $Q_0$  und hat deshalb die Form  $Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r$  (vgl. Fig. 4).

Wir haben so für die beliebige Kernkonfiguration  $Q$  eine ganz bestimmte Gleichgewichtskonfiguration  $R Q_0$ <sup>2)</sup> und ein mitbewegtes

1) Die Verrückungen der  $H$ -Kerne selber sind durch

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{2} (x, x, x, x), & V_5 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (y+z, y-z, -y+z, -y-z), \\ V_2 &= \frac{1}{2} (y, y, y, y), & V_6 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (x+z, x-z, -x+z, -x-z), \\ V_3 &= \frac{1}{2} (z, z, z, z), & V_7 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (x+y, -x-y, x-y, -x+y), \\ V_4 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (x+y+z, -x-y+z, -x+y-z, x-y-z), \\ V_8 &= \frac{1}{2\sqrt{2}\sqrt{3}} (-x-y+2z, x+y+2z, x-y-2z, -x+y-2z), \\ V_9 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (-x+y, x-y, x+y, -x-y) \end{aligned}$$

gegeben. Diese Vektoren müssen orthogonal sein im Sinne der Metrik

$$(V, V') = \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \beta_{\varrho\sigma}^{-1} (v_{\varrho}, v'_{\sigma}) \quad \text{mit} \quad \beta_{\varrho\sigma}^{-1} = \delta_{\varrho\sigma} M_1 - \frac{M_1^2}{M_0 + 4M_1},$$

denn die klassische kinetische Energie der Kernbewegung ist ja

$$\sum_j \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \beta_{\varrho\sigma}^{-1} \dot{x}_{\varrho j} \dot{x}_{\sigma j}.$$

2) Wir haben nachträglich bemerkt, daß diese Konstruktion der mitbewegten Gleichgewichtskonfiguration übereinstimmt mit der Definition, die von Born u. Heisenberg angegeben ist (M. Born u. W. Heisenberg, a. a. O.).

molekülfestes Koordinatensystem  $X_j = R x_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) definiert, wo  $x_1, x_2, x_3$  dasselbe bedeuten wie  $x, y, z$ . Das System  $XYZ$  hat dieselbe Orientierung zum Gleichgewichtstetraeder  $R Q_0$  wie das System  $xyz$  zum Tetraeder  $Q_0$  (vgl. Fig. 1).

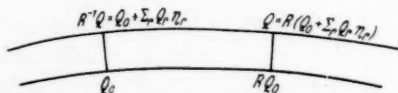


Fig. 4. Festlegung der zu einer beliebigen Kernkonfiguration  $Q$  gehörigen Gleichgewichtskonfiguration  $R Q_0$

Die Gl. (2) lautet für die einzelnen Vektoren im 3dimensionalen Raum:

$$q_i = R \left( q_i^{(0)} + \sum_r q_i^{(r)} \eta_r \right)$$

und für die Koordinaten:

$$(3) \quad q_{ij} = \sum_k R_{jk} \left( Q_{ik}^{(0)} + \sum_r Q_{ik}^{(r)} \eta_r \right) = \sum_k R_{jk} Q_{ik},$$

wobei die  $Q_{ik}$  die Koordinaten der  $q_i$  im molekülfesten Koordinatensystem sind:

$$Q_{ik} = (R^{-1} q_i, x_k) = (q_i, R x_k) = (q_i, X_k).$$

Wenn wir die Drehung  $R$  durch Eulersche Winkel  $\Theta_m$  ( $m = 1, 2, 3$ ) beschreiben, so stellt die Gl. (3) die Transformationsformel von den alten Koordinaten  $q_{ij}$  zu den neuen Koordinaten  $\Theta_m, \eta_r$  dar.

Es gilt, den Operator

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{ij}^2}$$

auf diese Koordinaten zu transformieren. Das geschieht bekanntlich am besten, indem man die klassische kinetische Energie

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_i \dot{q}_{ij}^2$$

auf konjugierte Impulse transformiert. Denn wenn

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_i \dot{q}_{ij}^2 = T(\dot{\Theta}_m, \dot{\eta}_r) = K \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\Theta}_m}, \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_r} \right)$$

ist, gilt

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{2\mu_i} \left( \frac{\partial \psi}{\partial q_{ij}} \right)^2 = K \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m}, \frac{\partial \psi}{\partial \eta_r} \right)$$

mit derselben Funktion  $K$ ; und Variation von

$$\int \dots \int \sum_i \sum_j \frac{1}{2\mu_i} \left( \frac{\partial \psi}{\partial q_{ij}} \right)^2 \dots dq_{ij} \dots$$

ergibt

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{ij}^2}$$

Es folgt

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{ij}^2} \\ & = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\varrho} \left[ \sum_m \frac{\partial}{\partial \Theta_m} \left\{ \varrho \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} \right)} \right\} + \sum_s \frac{\partial}{\partial \eta_s} \left\{ \varrho \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right)} \right\} \right], \end{aligned}$$

wo

$$\varrho = \frac{\partial (\dots q_{ij} \dots)}{\partial (\Theta_m, \eta_s)}$$

die Funktionaldeterminante der Transformation bedeutet.

Die Funktion  $T(\dot{\Theta}_m, \dot{\eta}_s)$  haben schon Born und Hückel<sup>1)</sup> auf folgende Weise bestimmt. Wir bezeichnen den Geschwindigkeitsvektor des Massenpunktes  $\mu_i$  relativ zum raumfesten Koordinatensystem  $xyz$  durch  $u_i$  und relativ zum molekülfesten Koordinatensystem  $XYZ$  durch  $U_i$ . Dann gilt bekanntlich:

$$u_i = \Omega q_i + U_i,$$

wo  $\Omega$  die momentane Drehgeschwindigkeit von  $XYZ$  relativ zu  $xyz$  bedeutet und  $\Omega q_i$  das Vektorprodukt der Vektoren  $\Omega$  und  $q_i$  ist. Wir finden dann für die kinetische Energie

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_i \mu_i (u_i, u_i) \\ &= \sum_i \mu_i (\Omega q_i, \Omega q_i) + 2 \sum_i \mu_i (\Omega q_i, U_i) + \sum_i \mu_i (U_i, U_i) \end{aligned}$$

oder, wenn wir zu den Vektoren im Konfigurationsraum übergehen:

$$2T = (\Omega Q, \Omega Q) + 2(\Omega Q, U) + (U, U)$$

wo der Vektor  $\Omega Q$  im Konfigurationsraum durch

$$\Omega Q = (\Omega q_0, \Omega q_1, \Omega q_2, \Omega q_3)$$

festgelegt ist.

Aus

$$Q = R \left( Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r \right)$$

1) M. Born u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 1. 1923.

folgt

$$U = \sum_r R Q_r \dot{\eta}_r.$$

Es wird dann ( $\Omega = \sum \Omega_j X_j$  gesetzt)

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_{jk} (X_j Q, X_k Q) \Omega_j \Omega_k + 2 \sum_{jr} (X_j Q, R Q_r) \dot{\eta}_r \Omega_j \\ &\quad + \sum_{rs} (R Q_r, R Q_s) \dot{\eta}_r \dot{\eta}_s \\ &= \sum_{jk} A_{jk} \Omega_j \Omega_k + 2 \sum_{jrs} C_j^{(rs)} \eta_r \dot{\eta}_s \Omega_j + \sum_r m_r \dot{\eta}_r^2 \end{aligned}$$

mit

$$C_j^{(rs)} = (X_j R Q_r, R Q_s) = (x_j Q_r, Q_s),$$

denn

$$(X_j R Q_0, R Q_r) = (x_j Q_0, Q_r) = 0$$

und

$$(R Q_r, R Q_s) = (Q_r, Q_s) = m_r \delta_{rs},$$

wo die  $m_r$  die Schwingungsmassen sind:

$$m_1 = m_2 = m_3 = \mu_0, \quad m_4 = \dots = m_9 = \mu_1.$$

Die  $A_{jk} = (X_j Q, X_k Q)$ , wie man sieht, sind die Trägheits- und Deviationsmomente relativ zu  $XYZ$  der fiktiven Kerne in der Konfiguration  $Q$ . Wie wir gesehen haben, stimmen diese überein mit den entsprechenden Momenten der wirklichen Kerne. Die  $C_j^{(rs)} = (x_j Q_r, Q_s)$  sind Massenfaktoren, die die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation bestimmen (Coriolissche Energie). Diese können wir leicht ausrechnen und finden:

$$\begin{array}{lll} (x Q_2, Q_3) = \mu_0, & (y Q_3, Q_1) = \mu_0, & (z Q_1, Q_2) = \mu_0, \\ (x Q_6, Q_7) = -\frac{\mu_1}{2}, & (y Q_7, Q_5) = -\frac{\mu_1}{2}, & (z Q_5, Q_6) = -\frac{\mu_1}{2} \\ (x Q_5, Q_8) = \frac{\sqrt{3}}{2} \mu_1, & (y Q_6, Q_8) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mu_1, & \\ (x Q_5, Q_9) = -\frac{\mu_1}{2}, & (y Q_6, Q_9) = -\frac{\mu_1}{2}, & (z Q_7, Q_9) = \mu_1, \end{array}$$

während alle anderen verschwinden, die nicht aus den schon angegebenen Gliedern aus der Relation

$$(x_j Q_r, Q_s) = - (x_j Q_s, Q_r)$$

folgen. (Wie wir sehen, verschwindet die Wechselwirkungsenergie für die totalsymmetrische Schwingung  $\eta_4$ .)

1)  $X_j R Q_r$  bedeutet natürlich  $X_j (R Q_r)$ , wir lassen aber die Klammern weg, wenn kein Mißverständnis zu befürchten ist.



Um die kinetische Energie auf konjugierte Impulse zu transformieren, bemerken wir, daß aus

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j,k} A_{jk} \Omega_j \Omega_k + \sum_{j,r,s} C_j^{(rs)} \eta_r \dot{\eta}_s \Omega_j + \frac{1}{2} \sum_r m_r \dot{\eta}_r^2$$

folgt

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \Omega_j} &= \sum_k A_{jk} \Omega_k + \sum_{rs} C_j^{(rs)} \eta_r \dot{\eta}_s \\ \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_r} &= m_r \dot{\eta}_r + \sum_{js} C_j^{(sr)} \eta_s \Omega_j. \end{aligned} \right.$$

Man verifiziert dann leicht, daß

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} T - \frac{1}{2} \sum_{j,k,r,s,t} \frac{C_j^{(rs)} C_k^{(ts)}}{m_s} \eta_r \eta_t \Omega_j \Omega_k & \quad (+ \text{ein Glied 4ter Ordnung in den } \eta_r) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{jk} (A_{jk})^{-1} \left( \frac{\partial T}{\partial \Omega_j} - \sum_{rs} \frac{C_j^{(rs)} \eta_r}{m_s} \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_s} \right) \\ &\quad \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial \Omega_k} - \sum_{rs} \frac{C_k^{(rs)} \eta_r}{m_s} \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_s} \right) + \frac{1}{2} \sum_r \frac{1}{m_r} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_r} \right)^2, \end{aligned} \right.$$

wo  $(A_{jk})^{-1}$  das Inverses der  $A_{jk}$  bedeutet. Es ist klar, daß das Glied

$$\frac{1}{2} \sum_{j,k,r,s,t} \frac{C_j^{(rs)} C_k^{(ts)}}{m_s} \eta_r \eta_t \Omega_j \Omega_k$$

und das noch kleinere Glied 4ter Ordnung nur zu vernachlässigbaren Gliedern in den Impulsen Anlaß gibt, wenn die  $\eta_r$  klein sind

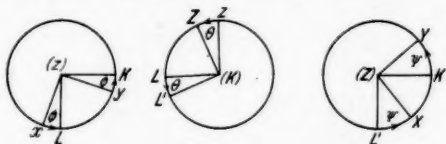


Fig. 5. Definition der Eulerschen Winkel

(wie auch leicht zu verifizieren ist durch Auflösung von (4) nach  $\Omega_k$  und  $\dot{\eta}_r$ ). Wenn wir diese Glieder weglassen, ergibt (5) die erwünschte Transformation der kinetischen Energie auf die Impulse

$$\frac{\partial T}{\partial \Omega_j}, \quad \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_r}.$$

Wir haben noch die  $\frac{\partial T}{\partial \Omega_j}$  in den  $\frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}_r}$  auszudrücken. Die Eulerschen Winkel  $\Phi$ ,  $\Theta$ ,  $\Psi$  (die bzw.  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$  genannt werden), legen wir, wie in Fig. 5 gezeigt ist, fest.

Wenn wir  $K_1 = z$ ,  $K_2 = K$ ,  $K_3 = Z$  ( $K$  ist die sogenannte Knotenlinie) und  $X_j = \sum_m \beta_{jm} K_m$  setzen, finden wir leicht

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\mathcal{L}}_j} = \sum_m \beta_{jm} \frac{\partial T}{\partial \dot{\Theta}_m}.$$

Die ausführlichen Ausdrücke für die  $\beta_{jm}$  sind durch

$$X = -K_1 \frac{\cos \Psi}{\sin \Theta} + K_2 \sin \Psi + K_3 \frac{\cos \Psi \cos \Theta}{\sin \Theta},$$

$$Y = K_1 \frac{\sin \Psi}{\sin \Theta} + K_2 \cos \Psi - K_3 \frac{\sin \Psi \cos \Theta}{\sin \Theta},$$

$$Z = K_3$$

gegeben.

Wie man leicht sieht<sup>1)</sup>, gilt für die Funktionaldeterminante

$$\varrho = \frac{\partial (\dots q_{lj} \dots)}{\partial (\Theta_m, \eta_r)}$$

folgende Beziehung:

$$\left( \prod_i \mu_i^3 \right) \cdot \varrho^2 = \text{Det } G,$$

wo  $G$  folgende Matrix bedeutet:

$$G = \begin{pmatrix} \sum_{ij} \mu_i \frac{\partial q_{ij}}{\partial \Theta_m} \frac{\partial q_{lj}}{\partial \Theta_n} & \dots & \sum_{ij} \mu_i \frac{\partial q_{ij}}{\partial \Theta_m} \frac{\partial q_{lj}}{\partial \eta_r} \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_{ij} \mu_i \frac{\partial q_{ij}}{\partial \eta_r} \frac{\partial q_{lj}}{\partial \Theta_n} & \dots & \sum_{ij} \mu_i \frac{\partial q_{ij}}{\partial \eta_r} \frac{\partial q_{lj}}{\partial \eta_s} \end{pmatrix}.$$

Die Elemente von  $G$  können leicht als Skalarprodukte von Vektoren im Konfigurationsraum geschrieben werden und wir finden

$$G = \left( \begin{array}{c|c} (K_m Q, K_n Q) & (K_m Q, R Q_r) \\ \hline (R Q_r, K_n Q) & (R Q_r, R Q_s) \end{array} \right),$$

wie aus dem oben gefundenen Ausdruck für die kinetische Energie sofort folgt. Um die Determinante von  $G$  auszurechnen, führen wir eine Matrix

$$F = \left( \begin{array}{c|c} (K_m Q, X_k R Q_0) & (K_m Q, R Q_s) \\ \hline (R Q_r, X_k R Q_0) & (R Q_r, R Q_s) \end{array} \right)$$

ein. Man sieht dann leicht, daß einerseits

$$\text{Det } F = \left( \prod_r m_r \right) \cdot \text{Det}(K_m Q, X_k R Q_0),$$

1) Man vergleiche die ähnlichen Überlegungen bei A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 152.

denn links unten in  $F$  steht 0, und andererseits durch Determinantenmultiplikation:

$$(\text{Det } F)^2 = \left( \prod_r m_r \right) \cdot \text{Det } G \cdot \text{Det } (X_j R Q_0, X_k R Q_0).$$

Nun ist

$$\text{Det}(K_m Q, X_k R Q_0) = \text{Det}(\gamma_{mj}) \cdot \text{Det}(X_j Q, X_k R Q_0),$$

wo  $\text{Det}(\gamma_{mj})$  das von den Vektoren  $K_1, K_2, K_3$  aufgespannte Volumen  $\sin \Theta$  ist. Wir haben so für  $\varrho$  den allgemein gültigen Ausdruck

$$\varrho = \sqrt{\frac{\prod_r m_r}{\prod_i \mu_i^3}} \cdot \sin \Theta \cdot \frac{\text{Det}(x_j Q_0, x_k R^{-1} Q)}{\sqrt{\text{Det}(x_j Q_0, x_k Q_0)}} \quad 1)$$

gefunden. Für den speziellen Fall des Methans finden wir

$$\varrho = \frac{\sin \Theta}{(\mu_1 A)^{3/4}} \text{Det}(x_j Q_0, x_k R^{-1} Q),$$

wo  $A$  das Trägheitsmoment im Gleichgewicht ist.

Die Größen  $(x_j Q_0, x_k R^{-1} Q)$  hängen nur von den Normalkoordinaten ab, und wir entwickeln die Determinante nach ihnen:

$$\text{Det}(x_j Q_0, x_k R^{-1} Q) = a_0 + \sum_r a_r \eta_r + \sum_{rs} a_{rs} \eta_r \eta_s + \dots$$

Man findet leicht

$$a_0 = A_1 A_2 A_3; \quad \frac{a_r}{a_0} = \sum_j \frac{(x_j Q_0, x_j Q_r)}{A_j}.$$

Für die speziellen Verhältnisse des Methans ist  $a_0 = A^3$  und von den  $a_r$  ist nur  $a_4$  von Null verschieden:

$$a_4 = A^3 \frac{\sqrt{2} \sqrt{3}}{l},$$

wo  $l$  die Seitenlänge des Gleichgewichtstetraeders bedeutet.

Wir können jetzt die transformierte Wellengleichung leicht erhalten. Für die Funktion  $K \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m}, \frac{\partial \psi}{\partial \eta_r} \right)$  fanden wir

$$K = \frac{1}{2} \sum_{jk} (A_j^{-1})_k \left( \sum_m \beta_{jm} \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} - \sum_{rs} \frac{C_j^{(rs)}}{m_s} \eta_r \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right) \left( \sum_m \beta_{km} \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} - \sum_{rs} \frac{C_k^{(rs)}}{m_s} \eta_r \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right) + \frac{1}{2} \sum_r \frac{1}{m_r} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_r} \right)^2,$$

1) Auch im Konfigurationsraum ist das Vektorprodukt mit Drehungen vertauschbar:  $R \mathbf{v} \cdot R \mathbf{Q} = R(\mathbf{v} \cdot \mathbf{Q})$  folglich  $(X_j R Q_0, X_k Q) = (x_j Q_0, x_k R^{-1} Q)$ .

und für den transformierten Energieoperator

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{ij}^2} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \sum_m \frac{\partial}{\partial \Theta_m} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} \right)} + \sum_s \frac{\partial}{\partial \eta_s} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right)} + \sum_m \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \Theta_m} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} \right)} + \sum_s \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \eta_s} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right)} \right].$$

Wir führen folgende Abkürzungen ein:

$$I_j = \sum_m \beta_{jm} \frac{\partial}{\partial \Theta_m},$$

$$C_j = \sum_{rs} \frac{C_j^{(rs)}}{m_s} \eta_r \frac{\partial}{\partial \eta_s}.$$

Wie wir unten sehen werden sind die  $\bar{I}_j$  die infinitesimalen Transformationen der Gruppe von Drehungen um molekülfeste Achsen. Es sind dann  $L_j = -\hbar i \bar{I}_j$  die Komponenten des Gesamtdrehimpulses der Kerne im molekülfesten Koordinatensystem. Auf ähnliche Weise kann  $S_j = -\hbar i C_j$  als Drehimpuls der Schwingungen betrachtet werden.

Wir finden dann unter Benutzung der Beziehung

$$\sum_m \frac{\partial (\beta_{jm} \sin \Theta)}{\partial \Theta_m} = 0,$$

die auch bei Casimir<sup>1)</sup> vorkommt, daß unter Vernachlässigung kleiner Glieder<sup>2)</sup>

$$\sum_m \frac{\partial}{\partial \Theta_m} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} \right)} + \sum_s \frac{\partial}{\partial \eta_s} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right)} + \sum_m \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \Theta_m} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} \right)} = \sum_{jk} (A)_{jk}^{-1} (\bar{I}_j - C_j) (\bar{I}_k - C_k) \psi + \sum_s \frac{1}{m_s} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta_s^2}.$$

1) H. B. G. Casimir, a. a. O., S. 56.

2) Es fehlt auf der rechten Seite das Glied

$$-\sum_{jkr s} \frac{\partial A_{jk}^{-1}}{\partial \eta_s} \frac{C_j^{(rs)} \eta_r}{m_s} (\bar{I}_k - C_k) \psi$$

$$= \sum \frac{(x_i Q_0, x_k Q_0) + (x_k Q_0, x_j Q_0)}{A_j A_k} \frac{C_j^{(rs)} \eta_r}{m_s} (\bar{I}_k - C_k) \psi + \text{höhere Glieder.}$$

Diese Glieder sind sehr klein, man verifiziert übrigens leicht, daß für Methan

$$\sum_{js} \frac{\{ (x_j Q_0, x_k Q_0) + (x_k Q_0, x_j Q_0) \} C_j^{(rs)}}{A_j m_s} \text{ verschwindet für alle Werte von } k \text{ und } r.$$

Weiter finden wir

$$\frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right)} = \frac{1}{m_s} \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} - \sum_{jkr} (A)_{jk}^{-1} \frac{C_j^{(rs)}}{m_s} \eta_r \left( \sum_m \beta_{km} \frac{\partial \psi}{\partial \Theta_m} \right) \\ + \text{Glieder mit } \eta_r \eta_s,$$

und

$$\frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial \eta_s} = \frac{a_s}{a_0} + \sum_r \left( \frac{a_{rs} + a_{sr}}{a_0} - \frac{a_r a_s}{a_0^2} \right) \eta_r + \dots$$

Für Methan sind aber speziell außer  $a_4$  alle  $a_s = 0$  und  $C_j^{(rs)} = 0$ .  
Wir können also für Methan setzen

$$\sum_s \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial \eta_s} \frac{\partial K}{\partial \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right)} = \sum_s \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial \eta_s} \frac{1}{m_s} \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} + \text{höhere Glieder.}$$

Wir finden dann für den transformierten Energieoperator (im Falle von Methan) unter Vernachlässigung von kleinen Gliedern

$$- \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{ij}^2} = \frac{1}{2} \sum_{jk} (A)_{jk}^{-1} (L_j - S_j) (L_k - S_k) \psi \\ - \frac{\hbar^2}{2} \sum_s \frac{1}{m_s} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta_s^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial \eta_s} \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s} \right).$$

Das lineare Glied  $\sum_s \frac{1}{m_s} \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial \eta_s} \frac{\partial \psi}{\partial \eta_s}$  in der Schwingungsenergie

kann beseitigt werden durch Einsetzen der Funktion  $u = \sqrt{\varrho} \psi$  an Stelle von  $\psi$ . Es gibt dann Anlaß zu einem additiven Glied in der potentiellen Energie.

Wenn wir die inverse Matrix  $(A)_{jk}^{-1}$  nach den Normalkoordinaten entwickeln, bekommen wir

$$\frac{1}{2} \sum_{jk} (A)_{jk}^{-1} (L_j - S_j) (L_k - S_k) \psi \\ = \frac{1}{2A} \sum_j (L_j - S_j)^2 \psi - \frac{1}{2A^2} \sum_{jkr} A_{jk}^{(r)} \eta_r (L_j - S_j) (L_k - S_k) \psi + \dots$$

Das erste Glied kann in der Form

$$\frac{1}{2A} \{ L^2 - 2(\mathbf{L}, \mathbf{S}) + S^2 \} \psi$$

geschrieben werden, wo  $\mathbf{L}$  der Vektoroperator des Gesamtdrehimpulses und  $\mathbf{S}$  der des Schwingungsdrehimpulses bedeutet. Diese Form des Energieoperators ist für spezielle Modelle von Casimir<sup>1)</sup> und von Teller und Tisza<sup>2)</sup> hergeleitet worden.

1) H. B. G. Casimir, a. a. O.

2) E. Teller u. L. Tisza, a. a. O.

Für die Komponenten des Vektoroperators  $\mathbf{S}$  bekommen wir

$$\begin{aligned}\frac{i}{\hbar} S_x &= \left( \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_3} - \eta_3 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right) - \frac{1}{2} \left( \eta_6 \frac{\partial}{\partial \eta_7} - \eta_7 \frac{\partial}{\partial \eta_6} \right) \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \eta_5 \frac{\partial}{\partial \eta_8} - \eta_8 \frac{\partial}{\partial \eta_5} \right) - \frac{1}{2} \left( \eta_5 \frac{\partial}{\partial \eta_9} - \eta_9 \frac{\partial}{\partial \eta_5} \right), \\ \frac{i}{\hbar} S_y &= \left( \eta_3 \frac{\partial}{\partial \eta_1} - \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_3} \right) - \frac{1}{2} \left( \eta_7 \frac{\partial}{\partial \eta_5} - \eta_5 \frac{\partial}{\partial \eta_7} \right) \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \eta_6 \frac{\partial}{\partial \eta_8} - \eta_8 \frac{\partial}{\partial \eta_6} \right) - \frac{1}{2} \left( \eta_6 \frac{\partial}{\partial \eta_9} - \eta_9 \frac{\partial}{\partial \eta_6} \right), \\ \frac{i}{\hbar} S_z &= \left( \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_2} - \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right) - \frac{1}{2} \left( \eta_6 \frac{\partial}{\partial \eta_9} - \eta_9 \frac{\partial}{\partial \eta_6} \right) \\ &\quad + \left( \eta_7 \frac{\partial}{\partial \eta_9} - \eta_9 \frac{\partial}{\partial \eta_7} \right).\end{aligned}$$

Die zwei ersten Glieder in diesen drei Ausdrücken sind die Komponenten des Drehimpulses der zwei Tripeln von 3fach entarteten Schwingungen, und sind schon von Teller und Tisza in ihrem Modell betrachtet worden. Die letzten Glieder, die von einer Wechselwirkung zwischen den 3fach und den 2fach entarteten Schwingungen herrühren, sind neu, aber sie geben keinen Beitrag zu der ersten Näherung der Störungsrechnung<sup>1)</sup>.

Wenn wir nämlich diese Glieder zuerst alle beiseite lassen, bekommt die Gesamtwellengleichung des Moleküls, nach Abseparieren der Schwerpunktbewegung und Vernachlässigung der allerkleinsten Glieder, folgende Form:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{aj} \frac{\partial^2}{\partial x_{aj}^2} + U(x_{aj}, \eta_r) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_r \frac{1}{m_r} \frac{\partial^2}{\partial \eta_r^2} + \frac{L^2}{2A} \right) \psi = E \psi,$$

wo  $U(x_{aj}, \eta_r)$  die potentielle Energie der Elektronbewegung im Felde der Kerne bedeutet. Die Lösungen dieser Gleichung lassen sich als lineare Kombinationen folgender Produkteigenfunktionen schreiben:

$$\psi = f(x_{aj}) v_{e_1}(\eta_1) \cdots v_{e_N}(\eta_N) u_{mn}^J(\Phi \Theta \Psi).$$

Hier sind die  $u_{mn}^J$  die unten diskutierten Rotationseigenfunktionen mit

$$L^2 u_{mn}^J = \hbar^2 J(J+1) u_{mn}^J,$$

$$L_3 u_{mn}^J = \hbar n u_{mn}^J.$$

1) Auf diesen Sachverhalt hat Herr Dr. E. Teller mich freundlichst hingewiesen.

$f$  ist eine Eigenfunktion zum Eigenwert  $F(\eta_1 \dots \eta_N)$  der Elektronenbewegung im Felde der in der Konfiguration  $\eta_r$  festgehaltenen Kerne:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{aj} \frac{\partial^2}{\partial x_{aj}^2} + U(x_{aj}; \eta_r) \right\} f = F(\eta_1 \dots \eta_N) f,$$

wo  $F$ , nach den Normalkoordinaten entwickelt, keine linearen Glieder enthalten darf:

$$F = F_0 + \sum_r \frac{m_r \omega_r^2}{2} \eta_r^2 + \dots$$

Die  $v_\varrho$  sind die Schwingungseigenfunktionen:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial \eta_r^2} + \frac{m_r \omega_r^2}{2} \eta_r^2 \right) v_\varrho(\eta_r) = \left( \varrho + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r v_\varrho$$

und haben bekanntlich folgende Form:

$$v_\varrho(\eta_r) = e^{-\frac{\eta_r^2}{2} \frac{m_r \omega_r}{\hbar}} H_\varrho \left( \sqrt{\frac{m_r \omega_r}{\hbar}} \eta_r \right),$$

wo  $H_\varrho(x)$  das  $\varrho$ te Hermitesche Polynom bedeutet. Es gilt dann

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{aj} \frac{\partial^2}{\partial x_{aj}^2} + U - \frac{\hbar^2}{2} \sum_r \frac{1}{m_r} \frac{\partial^2}{\partial \eta_r^2} + \frac{L^2}{2A} \right) \psi \\ &= \left( F_0 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_r \frac{1}{m_r} \frac{\partial^2}{\partial \eta_r^2} + \sum_r \frac{m_r \omega_r^2}{2} \eta_r^2 \right) \psi \\ &= \left( F_0 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2A} + \sum_r \left( \varrho_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \right) \psi = E \psi. \end{aligned}$$

Wenn wir nun das Glied  $\frac{(L, S)}{A}$  als Störung einführen, wird die Entartung der Schwingungs- und Rotationseigenfunktionen zum Teil aufgehoben. Zur Abkürzung bezeichnen wir das Produkt

$$v_\lambda(\eta_1) v_\mu(\eta_2) v_\nu(\eta_3) \quad \text{mit} \quad (\lambda \mu \nu)$$

und das Produkt

$$v_\lambda(\eta_5) v_\mu(\eta_6) v_\nu(\eta_7) v_\varrho(\eta_8) v_\sigma(\eta_9) \quad \text{mit} \quad \{\lambda \mu \nu\}(\varrho \sigma)$$

und wir finden dann leicht mit Hilfe der bekannten Beziehungen

$$x H_n(x) = \frac{1}{2} H_{n+1}(x) + n H_{n-1}(x),$$

$$\frac{d H_n}{dx} = 2n H_{n-1},$$

daß, z. B.

$$\begin{aligned} & \left( \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_2} - \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right) (\lambda \mu \nu) = \mu(\lambda + 1, \mu - 1, \nu) - \lambda(\lambda - 1, \mu + 1, \nu), \\ & \left( \eta_5 \frac{\partial}{\partial \eta_6} - \eta_6 \frac{\partial}{\partial \eta_5} \right) \{\lambda \mu \nu\}(\varrho \sigma) \\ &= \sigma \{\lambda + 1, \mu, \nu\}(\varrho, \sigma - 1) - \lambda \{\lambda - 1, \mu, \nu\}(\varrho, \sigma + 1). \end{aligned}$$



Wir sehen, daß das Glied  $\left(\eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_3} - \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_1}\right)$  von Null verschiedene Matricelemente zwischen entarteten Schwingungseigenfunktionen besitzt, während das Glied  $\left(\eta_3 \frac{\partial}{\partial \eta_9} - \eta_9 \frac{\partial}{\partial \eta_3}\right)$  nur solche von Null verschieden hat, die zwischen Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten genommen sind. Folglich wird das Störungsglied

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\bar{L}_3}{A} \left( \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_2} - \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right)$$

eine wichtige, von der Rotationsquantenzahl  $n$  abhängige Aufspaltung zustande bringen, während das Glied

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\bar{L}_3}{A} \left( \eta_3 \frac{\partial}{\partial \eta_9} - \eta_9 \frac{\partial}{\partial \eta_3} \right)$$

nur in der zweiten Näherung wichtig sein wird. Ähnliches gilt für die anderen Glieder.

Nur im besonderen Falle einer zufälligen Entartung zwischen den 3fach und 2fach entarteten Schwingungen können die neuen Glieder von Wichtigkeit sein.

## II. Gruppentheoretischer Teil

Wir haben im ersten Teil gesehen, daß jede Kernkonfiguration  $Q$  in der Nähe der Gleichgewichtsmannigfaltigkeit  $M_0$  in der Form

$$Q = R \left( Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r \right)$$

dargestellt werden kann. Um auch die Konfigurationen mit einzuschließen, die in der Nähe der gespiegelten Gleichgewichtsmannigfaltigkeit  $M_0'$  liegen, schreiben wir

$$(2.1) \quad Q = S R \left( Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r \right),$$

wo  $S$  entweder die Identität (Einheitsoperator  $E$ ) oder eine Vertauschung (12) zweier  $H$ -Kerne bedeutet. Wie man sieht, erhalten wir alle Kernkonfigurationen  $Q$  in der Nähe der beiden Mannigfaltigkeiten, wenn wir  $S$  seine zwei Werte erteilen,  $R$  die Gruppe aller 3dimensionalen Drehungen durchlaufen lassen und die  $\eta_r$  alle kleinen Werte geben.  $S$  werden wir die Spiegelungskoordinate nennen<sup>1)</sup>.

1) Bekanntlich ist die Wichtigkeit der zwei gespiegelten Konfigurationen in der Quantenmechanik zuerst von F. Hund erkannt worden (F. Hund, Ztschr. f. Phys. 43. S. 805. 1927). Es sei bemerkt, daß für andere mehratomige Moleküle mehr als zwei Gleichgewichtsmannigfaltigkeiten vorkommen, so daß  $S$

Es ist nun leicht zu sehen, wie eine Permutation  $P$  der vier  $H$ -Kerne auf eine beliebige Kernkonfiguration  $Q$  wirkt. Wir können nämlich jede Permutation  $P$  in der Form

$$(2.2) \quad P = S_1 P_1$$

schreiben, wo  $S_1$  ein Wert von  $S$  ist und  $P_1$  eine gerade Permutation bedeutet.  $P_1$  auf die Gleichgewichtskonfiguration  $Q_0$  angewandt, ist dann äquivalent einer reinen Drehung  $R_1^{-1}$  1). Aus (2.1) und (2.2) folgt, weil eine Permutation mit allen Drehungen um raumfeste Achsen vertauschbar ist:

$$\begin{aligned} P Q &= S_1 S R \left( P_1 Q_0 + \sum_r P_1 Q_r \eta_r \right), \\ &= S_1 S R \left( R_1 Q_0 + \sum_r P_1 Q_r \eta_r \right), \\ &= S_1 S R R_1 \left( Q_0 + \sum_r R_1 P_1 Q_r \eta_r \right). \end{aligned}$$

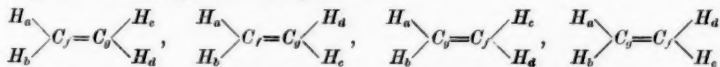
Diese Gleichung zeigt uns, wie die Koordinaten  $S$ ,  $R$ ,  $\eta_r$ , die die Konfiguration  $Q$  beschreiben, transformiert werden durch die Permutation  $P$ . Man sieht sofort, daß die Operatoren  $R_1 P_1$ , die auf die Normalkoordinaten  $Q_r$  wirken, dasselbe sind wie die Operatoren für die Normalschwingungen, die von Wigner<sup>2)</sup> eingeführt sind und die er mit  $R$  bezeichnet hat. Es ist leicht zu beweisen, daß die  $R P Q_r$  lineare Kombinationen der ursprünglichen  $Q_r$  sind, d. h., daß sie Schwingungen derselben Gleichgewichtskonfiguration  $Q_0$  darstellen. Wir haben nämlich<sup>3)</sup>

$$\begin{aligned} (K_m \cdot Q_0, R P Q_r) &= (R^{-1} K_m \cdot R^{-1} Q_0, P Q_r) \\ &= (R^{-1} K_m \cdot P^{-1} R^{-1} Q_0, Q_r) = (R^{-1} K_m \cdot Q_0, Q_r) = 0. \end{aligned}$$

Folglich können wir die  $R P Q_r$  linear in den  $Q_r$  ausdrücken und

$$\sum_r R_1 P_1 Q_r \eta_r = \sum_r Q_r \eta_r'$$

dann mehr als zwei Werte haben wird. Im Falle von  $C_4H_4$  z. B. können die folgenden 4 Gleichgewichtskonfigurationen



nicht durch reine 3dimensionale Drehungen ineinander übergeführt werden.

1) Wir schreiben  $R_1^{-1}$  anstatt  $R_1$  aus Gründen, die unten angegeben sind.

2) E. Wigner, Göttinger Nachrichten, math.-phys. Kl. 1930. S. 133.

3) Wir schreiben hier der Klarheit wegen  $K_m \cdot Q_0$  anstatt wie oben einfach  $K_m Q_0$ .

setzen. Die Koordinaten  $S, R, \eta_r$  werden also durch die Permutation  $P$  einzeln transformiert und wir können setzen

$$PQ = S'R' \left( Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r' \right).$$

Die Wellenfunktion der Kernbewegung wird eine Funktion aller Koordinaten  $S, R, \eta_r$  sein, wird sich aber näherungsweise schreiben lassen als Produkt von Funktionen der einzelnen Koordinaten:

$$\psi(Q) = \psi(S, R, \eta_r) = w(S)u(R)v(\eta_r).$$

Wenn wir eine Permutation  $P$  als linearer Operator für die Wellenfunktion in bekannter Weise durch

$$P\psi(PQ) = \psi(Q)$$

festlegen, werden die einzelnen Funktionen auf ähnliche Weise transformiert, z. B.  $Pu(PR) = u(R)$  oder  $Pu(R) = u(P^{-1}R)$ . Wir wollen die Transformation der Rotationseigenfunktionen  $u(R)$  durch Permutationen näher untersuchen. Bevor wir das tun, schicken wir einige Bemerkungen voraus über die zwei Gruppen von Drehungen, die auf einen beliebigen starren Körper ausgeübt werden können, nämlich die Gruppe von Drehungen um raumfeste Achsen und die Gruppe von Drehungen um körperfeste Achsen.

Wenn wir die Kernkonfiguration  $Q_0$  als starr betrachten und ihr alle gedrehten Lagen erteilen, beschreibt der mit  $RQ_0$  oder  $(R)$  bezeichnete darstellende Punkt im Konfigurationsraum, wie schon erwähnt, eine 3dimensionale geschlossene Mannigfaltigkeit, die der 3dimensionalen Drehungsgruppe topologisch äquivalent ist. Nun ist es wohl bekannt, daß die Elemente einer kontinuierlichen Gruppe durch Links- und Rechtsmultiplikation zwei vertauschbare Gruppen von Transformationen der Gruppenmannigfaltigkeit in sich definieren. Man definiere nämlich die Links- und Rechtstransformationen  $R_1, \bar{R}_1$ , die zur Drehung  $R_1$  gehören, durch

$$R_1(R) = (R_1 R),$$

$$\bar{R}_1(R) = (R R_1^{-1}),$$

wo  $(R)$  ein beliebiger Punkt der Gruppenmannigfaltigkeit bedeutet. Mit dieser Definition, wie man leicht sieht, sind  $R_1$  und  $\bar{R}_1$  isomorphe Elemente, d. h., wenn  $R_1 \cdot R_2 = R_3$  ist, dann ist  $\bar{R}_1 \cdot \bar{R}_2 = \bar{R}_3$ . Anstatt von zwei Transformationen die durch ein und dasselbe Gruppenelement definiert sind, ist es zweckmäßig von zwei isomorphen und vertauschbaren Gruppen  $G, \bar{G}$  von Drehungen zu sprechen, die wie oben als Operatoren für die Punkte im Gruppenraum definiert sind. Es ist übrigens leicht zu sehen, daß die

Gruppe  $\bar{G}$  mit der Gruppe von Drehungen um molekülfeste Achsen identisch ist. Ein molekülfester Vektor wird durch  $A = R a$  gegeben, wo  $a$  irgendwelcher raumfester Vektor ist. Nun ist nach unserer Definition

$$\bar{R}_1(R) = (R R_1^{-1}) = R R_1^{-1} R^{-1}(R)$$

und wenn  $R_1 = (\alpha, \Phi)$  eine Drehung um die raumfeste Achse  $\alpha$  durch  $\Phi$  ist gilt

$$R R_1^{-1} R^{-1} = R \cdot (\alpha, -\Phi) \cdot R = (R \alpha, -\Phi) = (\bar{A}, -\Phi),$$

wie eine elementare geometrische Überlegung zeigt. Der Operator  $\bar{R}_1$  ist also identisch mit der Drehung  $(\bar{A}, -\Phi)$  und  $\bar{G}$  ist die Gruppe aller Drehungen um molekülfeste Achsen<sup>1)</sup>. Wir haben gesehen, daß wir, um die Transformation der Rotationskoordinaten erhalten zu können, nur die geraden Permutationen der  $H$ -Kerne zu betrachten brauchen. Wir sahen weiter, daß die gerade Permutation  $P_1$  die Rotationskoordinate  $(R)$  der Konfiguration  $Q = R Q_0$  in  $(R R_1^{-1})$  verwandelt. Es folgt, daß  $P_1$  auf  $(R)$  dieselbe Wirkung hat wie die Drehung  $\bar{R}_1$  um molekülfeste Achsen:

$$P_1(R) = \bar{R}_1(R) = (R R_1^{-1}).$$

Die Gruppe der Permutationen wird dann einer gewissen Gruppe von Drehungen um molekülfeste Achsen äquivalent sein.

Die zwei Gruppen von Drehungen werden als Operatoren für die Rotationsfunktionen  $u(R)$  wie oben festgelegt:

$$R_1 u(R) = u(R_1^{-1} R),$$

$$\bar{R}_1 u(R) = u(\bar{R}_1^{-1} R) = u(R R_1).$$

Casimir hat bewiesen<sup>2)</sup>, daß diese Eigenfunktionen  $u(R)$  im Falle des symmetrischen Kreisel (oder Kugelkreisel) mit den konjugiert komplexen Matrixelementen der irreduziblen Darstellungen der 3dimensionalen Drehungsgruppe identisch sind. Wir bezeichnen die  $(2J+1)^2$  Matrixelemente der irreduziblen Darstellung  $D_J$  der 3dimensionalen Drehungsgruppe durch

$$\alpha_{m,n}^J(R) \quad (m = J, \dots, -J; \quad n = J, \dots, -J)$$

1) Die Isomorphie von  $R$  und  $\bar{R}$  beweist den Satz, daß aus

$$(b, \Phi_2) \cdot (\alpha, \Phi_1) = (c, \Phi_3)$$

folgt

$$(B, -\Phi_2) \cdot (A, -\Phi_1) = (C, -\Phi_3),$$

wo  $A, B, C$  körperfeste Achsen sind, die dann mit den raumfesten Achsen  $\alpha, b, c$  zusammenfallen, wenn  $XYZ$  mit  $\alpha\beta\gamma$  zusammenfällt.

2) H. B. G. Casimir, a. a. O., S. 77.

und die konjugiert komplexen Matrixelemente mit  $u_{mn}^J$ :

$$u_{mn}^J(R) = \bar{a}_{mn}^J(R).$$

Sie sind Funktionen über dem Gruppenraum. Durch einfache Matrixmultiplikation sieht man, daß diese Funktionen durch die zwei obendiskutierten Gruppen von Drehungen folgendermaßen transformiert werden:

$$R_1 u_{mn}^J = \sum_l u_{ln}^J a_{lm}^J(R_1),$$

$$\bar{R}_1 u_{mn}^J = \sum_l u_{ml}^J \bar{a}_{ln}^J(R_1).$$

Wie man sieht, transformiert  $R_1$  jede Spalte der Matrix von Funktionen in sich allein, während  $\bar{R}_1$  die Zeilen in sich transformiert:

$$\bar{R}_1 \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \begin{array}{c} \vdots \\ u_{ln}^J \\ \vdots \end{array} & \\ \hline \dots u_{ml}^J \dots & u_{mn}^J & \dots \\ \hline & \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} & \\ \hline \end{array} (U_m^J).$$

Es spannen daher die  $2J+1$ -Funktionen  $u_{mn}^J$  mit  $m=J, \dots, -J$  ( $n$  konstant) die irreduzible Darstellung  $D_J$  der Gruppe  $G$  auf, während die Funktionen  $u_{mn}^J$  mit  $n=J, \dots, -J$  ( $m$  konstant) die konjugiert komplexe irreduzible Darstellung  $\bar{D}_J$  von  $\bar{G}$  aufspannen<sup>1)</sup>.

1) Hieraus sehen wir sofort wie die Funktionen  $u_{mn}^J$  durch die infinitesimalen Transformationen  $I_1, I_2, I_3$  und  $\bar{I}_1, \bar{I}_2, \bar{I}_3$  der Gruppen  $G$  und  $\bar{G}$  transformiert werden. (Aus  $X_J = \sum_m \beta_{Jm} K_m, x_J = \sum_m \alpha_{Jm} K_m$  folgt leicht  $I_J = -\sum \alpha_{Jm} \frac{\partial}{\partial \Theta_m}$  und  $\bar{I}_J = \sum \beta_{Jm} \frac{\partial}{\partial \Theta_m}$ ). Wir finden in bekannter Weise

$$(I_1 + i I_2) u_{mn}^J = -i \sqrt{(J-m)(J+m+1)} u_{m+1,n}^J,$$

$$(I_1 - i I_2) u_{mn}^J = i \sqrt{(J+m)(J-m+1)} u_{m-1,n}^J,$$

$$I_3 u_{mn}^J = -i m u_{mn}^J;$$

$$(\bar{I}_1 + i \bar{I}_2) u_{mn}^J = i \sqrt{(J+n)(J-n+1)} u_{m,n-1}^J,$$

$$(\bar{I}_1 - i \bar{I}_2) u_{mn}^J = i \sqrt{(J-n)(J+n+1)} u_{m,n+1}^J,$$

$$\bar{I}_3 u_{mn}^J = i n u_{mn}^J.$$

Die Einteilung der Rotationseigenfunktionen in nicht kombinierende Teilsysteme ist nun leicht zu finden. Wie man weiß, ist die Aufgabe diese Einteilung zu finden identisch mit der Aufgabe, den ganzen Hilbertschen Raum aller Rotationseigenfunktionen in lineare Unterräume zu zerlegen, die invariant und irreduzibel sind gegenüber Permutationen der gleichen Kerne. Wir haben schon durch Einführung der Funktionen  $w_{mn}^J$  eine Zerlegung dieses Hilbertschen Raumes in Unterräume  $U_m^J$  bewerkstelligt, die invariant und irreduzibel sind gegenüber der vollen Gruppe  $\bar{G}$  aller Drehungen um molekülfeste Achsen. Der Raum  $U_m^J$  wird durch die Funktionen  $w_{mn}^J$  mit  $n = J, \dots, -J$  ( $m$  und  $J$  konstant) aufgespannt. Diese Zerlegung des Hilbertschen Raumes ist natürlich auch invariant gegenüber den Permutationen, denn diese bilden wie wir wissen eine Untergruppe von  $\bar{G}$ . Die einzelnen Räume  $U_m^J$  werden aber nicht mehr dieser Untergruppe gegenüber irreduzibel sein, und es fragt sich wie diese Räume zerfallen, wenn wir uns auf die Untergruppe beschränken.

Diejenigen Unterräume, die gegenüber der Gruppe von Permutationen invariant und irreduzibel sind, werden irreduzible Darstellungen dieser Gruppe aufspannen, und wir können sie nach den verschiedenen irreduziblen Darstellungen unterscheiden. Im Falle

Die Komponenten des Gesamtdrehimpulses in bezug auf raumfeste Achsen sind durch  $L_1 = \hbar i I_1$ ,  $L_2 = \hbar i I_2$ ,  $L_3 = \hbar i I_3$  definiert, während die Komponenten relativ zum molekülfesten System durch  $\bar{L}_1 = -\hbar i \bar{I}_1$ ,  $\bar{L}_2 = -\hbar i \bar{I}_2$ ,  $\bar{L}_3 = -\hbar i \bar{I}_3$  gegeben sind. Es folgt

$$L_3 w_{mn}^J = \hbar m w_{mn}^J, \quad \bar{L}_3 w_{mn}^J = \hbar n w_{mn}^J, \quad L^2 w_{mn}^J = \hbar^2 J(J+1) w_{mn}^J.$$

Weil der Energieoperator des symmetrischen bzw. Kugelkreisels durch  $H = \frac{1}{2} \left\{ \frac{L^2}{A} + \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) \bar{L}_3^2 \right\}$  bzw.  $H = \frac{1}{2A} L^2$  gegeben ist, folgt es, daß die Funktionen  $w_{mn}^J$  Eigenfunktionen des symmetrischen bzw. Kugelkreisels zum Eigenwert  $\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{J(J+1)}{A} + \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) n^2 \right\}$  bzw.  $\frac{\hbar^2}{2} \frac{J(J+1)}{A}$  sind. Es haben nun F. Peter u. H. Weyl (Math. Ann. 97. S. 737. 1927) bewiesen, daß die Matricelemente aller irreduziblen Darstellungen der Drehungsgruppe ein vollständiges orthogonales System von Funktionen über dem Gruppenraum bilden. Es folgt, daß wir in den

$$w_{mn}^J \text{ mit } J = 1, 2, \dots; m = J, \dots, -J; n = J, \dots, -J$$

ein vollständiges System von Eigenfunktionen des symmetrischen oder Kugelkreisels vor uns haben.

von Methan bilden die geraden Permutationen der  $H$ -Kerne die alternierende Gruppe  $A_4$  mit Elementen:

$$1, \begin{pmatrix} 12 \\ 34 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 13 \\ 24 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 14 \\ 23 \end{pmatrix}, (123), (132), (124), (142), (134), (143), (234), (243).$$

Diese Gruppe hat vier irreduzible Darstellungen  $A, B_1, B_2, C^1$ , davon sind aber  $B_1$  und  $B_2$  konjugiert komplex und werden immer zusammen kommen; wir ersetzen sie deshalb durch eine einzige Darstellung  $B$ . Der Raum  $U_m^J$  läßt sich dann wie folgt schreiben als direkte Summe von invarianten (irreduziblen) Teilräumen:

$$U_m^J = a U_A + b U_B + c U_C,$$

wo die Räume  $U_A, U_B, U_C$  die Darstellungen  $A, B, C$  der Gruppe  $A_4$  aufspannen, und die ganzen Zahlen  $a, b, c$  angeben, wie oft jeder solcher Raum in der reduzierten Form von  $U_m^J$  vorkommt.

Die Zahlen  $a, b, c$  können in bekannter Weise mit Hilfe der Charaktere der Darstellungen berechnet werden. Die Charaktere der Darstellungen  $A, B, C$  sind in folgender Tabelle angegeben:

	(1)	$\begin{pmatrix} 12 \\ 34 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 13 \\ 24 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 14 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 134 \\ 143 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 142 \\ 124 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 243 \\ 234 \end{pmatrix}$
$A$	1		1				1	
$B$	2		2				-1	
$C$	3		-1				0	

Jede Permutation ist äquivalent einer Drehung um eine Achse durch einen gewissen Winkel  $\Phi$ . Dieser Winkel ist wie folgt:

$P$	(1)	$\begin{pmatrix} 12 \\ 34 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 13 \\ 24 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 14 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 123 \\ 142 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 134 \\ 243 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 132 \\ 124 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 143 \\ 234 \end{pmatrix}$
$\Phi$	0		$\pi$		$\frac{2\pi}{3}$		$-\frac{2\pi}{3}$	

Der Raum  $U_m^J$  spannt die irreduzible Darstellung  $\bar{D}_J$  der Drehungsgruppe  $\bar{G}$  auf. Der Charakter von  $\bar{D}_J$  für eine Drehung um eine Achse durch den Winkel  $\Phi$  ist durch die Formel

$$\chi^J(\Phi) = 1 + 2 \cos \Phi + 2 \cos 2\Phi + \dots + 2 \cos J\Phi$$

1) Vgl. etwa van der Waerden, Gruppentheoretische Methode, Berlin, S. 54. Wir bezeichnen mit  $A$  die identische Darstellung, mit  $B_1, B_2$  die zwei anderen Darstellungen ersten Grades und mit  $C$  die Darstellung dritten Grades.



gegeben. Weil sie reell ist, gilt sie auch für  $\bar{D}_J$ . Für die Winkel, die hier in Betracht kommen, finden wir:

	0	$\pi$	$\pm \frac{2\pi}{3}$
$J=0 \pmod{6}$	$2J+1$	1	1
$J=1$ „	$2J+1$	-1	0
$J=2$ „	$2J+1$	1	-1
$J=3$ „	$2J+1$	-1	1
$J=4$ „	$2J+1$	1	0
$J=5$ „	$2J+1$	-1	-1

Aus der Relation

$$U_m^J = a U_A + b U_B + c U_C$$

folgt dann für die Charaktere

$$\chi^J(0) = a \chi_A(0) + b \chi_B(0) + c \chi_C(0),$$

$$\chi^J(\pi) = a \chi_A(\pi) + b \chi_B(\pi) + c \chi_C(\pi),$$

$$\chi^J\left(\frac{2\pi}{3}\right) = a \chi_A\left(\frac{2\pi}{3}\right) + b \chi_B\left(\frac{2\pi}{3}\right) + c \chi_C\left(\frac{2\pi}{3}\right).$$

Hieraus finden wir folgende Werte für  $a$ ,  $b$ ,  $c$ :

	$a$	$b$	$c$
$J=0 \pmod{6}$	$\frac{1}{6} J + 1$	$\frac{1}{6} J$	$\frac{1}{2} J$
$J=1$ „	$\frac{1}{6} J - \frac{1}{6}$	$\frac{1}{6} J - \frac{1}{6}$	$\frac{1}{2} J + \frac{1}{2}$
$J=2$ „	$\frac{1}{6} J - \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} J + \frac{2}{3}$	$\frac{1}{2} J$
$J=3$ „	$\frac{1}{6} J + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{6} J - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} J + \frac{1}{2}$
$J=4$ „	$\frac{1}{6} J + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{6} J + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{2} J$
$J=5$ „	$\frac{1}{6} J - \frac{5}{6}$	$\frac{1}{6} J + \frac{1}{6}$	$\frac{1}{2} J + \frac{1}{2}$

Insbesondere für die niedrigen Werte von  $J$  finden wir

$$U_m^0 = U_A,$$

$$U_m^4 = U_A + U_B + 2 U_C,$$

$$U_m^1 = U_C,$$

$$U_m^5 = U_B + 3 U_C,$$

$$U_m^2 = U_B + U_C,$$

$$U_m^6 = 2 U_A + U_B + 3 U_C.$$

$$U_m^3 = U_A + 2 U_C,$$

Der Raum  $U_A$  ist 1 dimensional,  $U_B$  2 dimensional,  $U_C$  3 dimensional, und jeder Raum  $U_m^J$  kommt  $(2J+1)$  mal vor im ganzen Raum  $U^J$  aller Eigenfunktionen des Kugelkreisels zum Eigenwert  $J$ . Die Anzahlen  $n_A, n_B, n_C$  der linearen unabhängigen Funktionen der Arten  $A, B, C$  im Raum  $U^J$  sind dann durch

$$n_A = (2J+1)a,$$

$$n_B = 2(2J+1)b,$$

$$n_C = 3(2J+1)c$$

gegeben, wo  $a, b, c$  aus der oben angegebenen Tafel zu lesen sind.

Elert<sup>1)</sup> hat einen Zusammenhang der Zahlen  $n_A, n_B, n_C$  mit seinen Resultaten für die 3fach entarteten Schwingungen vermutet. Bethe<sup>2)</sup> bemerkte, daß die Rechnung von Elert für diese Schwingungen keine andere sei als das Ausreduzieren der Darstellung  $D_J$  in Darstellungen  $A, B, C$  der betreffenden Untergruppe. Unser Resultat, das durch die Formel

$$U^J = (2J+1)(a U_A + b U_B + c U_C)$$

kurz ausgesprochen werden kann, ergibt einen direkten und vollständigen Beweis des vermuteten Zusammenhangs. Nach einer Bemerkung von Tisza<sup>3)</sup> ist die Elertsche Behandlung des Schwingungsproblems unvollständig, es bleibt aber der Zusammenhang und unsere Formel davon unabhängig. Es ist nämlich so: Elert rechnet aus, wie der Raum  $D_J$  der Kugelfunktionen in irreduzible Räume  $V_A, V_B, V_C$  zerfällt und findet

$$D_J = a V_A + b V_B + c V_C,$$

wo die  $a, b, c$  die oben angegebenen Werte haben. Die richtigen Schwingungseigenräume werden aber erst erhalten durch Zusammenfassung mehrerer solcher Räume  $D_J$ . Diese Zusammenfassung fehlt bei Elert, kann aber mit der gruppentheoretischen Methode von Tisza berechnet werden, sie ist auch auf rechnerische Weise für die niedrigen Quantenzahlen von Dennison und Ingram<sup>4)</sup> erhalten worden<sup>5)</sup>.

1) W. Elert, a. a. O.

2) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 133. 1929.

3) L. Tisza, Ztschr. f. Phys. 82. S. 48. 1933.

4) D. M. Dennison u. S. B. Ingram, Phys. Rev. 36. S. 1451. 1930.

5) Wenn der Raum der Eigenfunktionen der 3fach entarteten Schwingungen zum Eigenwert  $W_n = h\nu(n + \frac{3}{2})$  durch  $V_n$  bezeichnet wird, findet Tisza, daß  $V_4$  z. B. folgendermaßen zerfällt:

$$V_4 = 2 V_A + 2 V_B + 3 V_C.$$

Wie oben schon beiläufig erwähnt, wird der Raum aller Schwingungseigenfunktionen auch zerlegbar sein in lineare Unterräume  $V_A, V_B, V_C$ , die Permutationen der gleichen Kerne gegenüber invariant und irreduzibel sind. Der Raum aller Rotations-schwingungseigenfunktionen wird dann in die Produkträume

$$U_A V_A, U_A V_B \dots \text{ usw.}$$

zerlegbar sein. Diese Räume werden den Permutationen gegenüber zwar invariant, aber nicht mehr irreduzibel sein. Ihre Zerlegung in irreduzible Bestandteile ist aber durch das Ausreduzieren der entsprechenden Produktdarstellungen bestimmt. Man findet für die Produktdarstellungen in bekannter Weise <sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} A \cdot A &= A, & B \cdot C &= 2C, \\ A \cdot B &= B, & B \cdot B &= 2A + B, \\ A \cdot C &= C, & C \cdot C &= A + B + 2C. \end{aligned}$$

Es folgt, daß die Produkträume der Rotationsschwingungsfunktionen in genau derselben Weise in Unterräume  $W_A, W_B, W_C$  zerfallen, die Permutationen gegenüber invariant und irreduzibel sind:

$$\begin{aligned} U_A V_A &= W_A, & U_B V_C &= 2W_C, \\ U_A V_B &= W_B, & U_B V_B &= 2W_A + W_B, \\ U_A V_C &= W_C, & U_C V_C &= W_A + W_B + 2W_C. \end{aligned}$$

Wir können leicht hieraus die Anzahl der Räume  $W_A, W_B, W_C$  berechnen, in die die Räume  $U^J V_A, U^J V_B, U^J V_C$  zerfallen. Wir finden

$$\begin{aligned} U^J V_A &= (2J + 1) (a W_A + b W_B + c W_C), \\ U^J V_B &= (2J + 1) \{2b W_A + (a + b) W_B + 2c W_C\}, \\ U^J V_C &= (2J + 1) \{c W_A + c W_B + (a + 2b + 2c) W_C\}, \end{aligned}$$

Dennison und Ingram zeigen dazu, daß, wenn man die Tetraedersymmetrie durch eine Kugelsymmetrie ersetzt,  $V_4$  folgendermaßen zerfällt:

$$V_4 = D_4 + D_2 + D_0.$$

Nun zeigt die Rechnung von Elert, daß  $D_4, D_2, D_0$  wie folgt zerfallen:

$$\begin{aligned} D_4 &= V_A + V_B + 2V_C, \\ D_2 &= V_B + V_C, \\ D_0 &= V_A. \end{aligned}$$

Die Zusammenfassung ergibt das Resultat von Tisza wieder.

<sup>1)</sup> Vgl. B. L. van der Waerden, Gruppentheoretische Methode, Berlin 1932. S. 57.

wo die Abhängigkeit  $a, b, c$  von  $J$  aus der oben angegebenen Tafel zu lesen ist. Alle Zahlen müssen mit 2 multipliziert werden, wenn man den 2dimensionalen Raum aller Spiegelungsfunktionen  $w(S)$  berücksichtigen will.

Vorliegende Arbeit wurde teils im mathematischen und teils im theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig durchgeführt. Herrn Prof. Dr. B. L. van der Waerden gilt mein aufrichtiger Dank für die Problemstellung und sein sehr förderndes Interesse. Herrn Prof. Dr. Werner Heisenberg bin ich für die freundliche Aufnahme in sein Seminar ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

Leipzig, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 22. Juni 1935)

## Über Wasserglocken

Von Eberhard Buchwald und Hans König

(Mit 6 Figuren)

Läßt man einen Wasserstrahl senkrecht nach unten auf eine horizontale Kreisscheibe zentral auftreffen, so erhält man unter Umständen eine rotations-symmetrische, rasch abströmende Wasserhaut vom Aussehen der Fig. 1. Solche „Wasserglocken“ hat erstmalig Savart<sup>1)</sup> vor rund einem Jahrhundert beschrieben. Etwa ein Menschenalter später hat Boussinesq<sup>2)</sup> ihre Theorie gegeben, ohne an den Savart-schen Zeichnungen mehr als einen ganz oberflächlichen Vergleich mit der Erfahrung durchführen zu können. Sonst sind sie kaum behandelt worden, auch in Boys' Seifenblasen sucht man sie vergebens — erstaunlicherweise, denn sie sind leicht und in den verschiedensten Formen darzustellen und gehören zu den reizvollsten Erscheinungen der Oberflächenspannung.

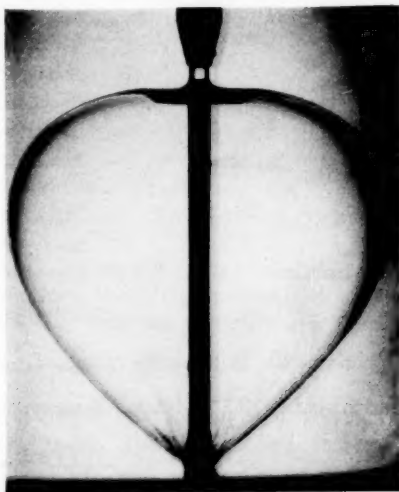


Fig. 1

1. Boussinesq setzt als Bewegungsgleichungen eines Glockenelements von der Masse  $m$  und der Dicke  $h$  an (Fig. 2):

1) F. Savart, Ann. chim. phys. **54**. S. 55, 113. 1833. Verwandte Erscheinungen beim Aufprall zweier Wasserstrahlen gegeneinander, ebenda **55**. S. 257. 1834. Hierüber auch G. Magnus, Pogg. Ann. **80**. S. 1. 1850; **95**. S. 1. 1855.

2) J. Boussinesq, Compt. rend. **69**. S. 45, 128. 1869; **157**. S. 89. 1913 und in Mem. prés. à l'Acad. d. Sciences (2) **23**. Paris 1877. S. 639ff.

$$(1) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 r}{dt^2} = \mp \frac{m}{h \varrho} 2 \alpha C \frac{dz}{ds}, \\ m \frac{d^2 z}{dt^2} = m g \pm \frac{m}{h \varrho} 2 \alpha C \frac{dr}{ds}. \end{cases}$$

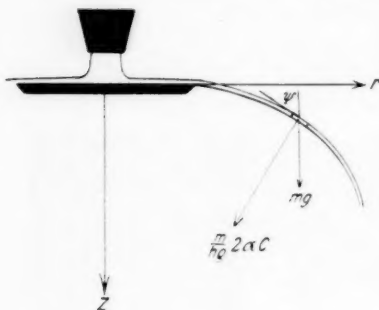


Fig. 2

Hier gelten die oberen Vorzeichen für wachsendes, die unteren für abnehmendes  $r$ .  $\varrho$  ist die Dichte der Flüssigkeit,  $m/h\varrho$  also die Oberfläche des Flüssigkeitselements,  $\alpha$  ist die Oberflächenspannung,  $C$  die mittlere Krümmung,  $g$  die Erdbeschleunigung; der Faktor 2 steht, weil der Kapillardruck an der Außenfläche zum Atmosphärendruck hinzukommt, an der Innenfläche aber abzuziehen ist,  $s$  ist die Bogenlänge vom Plattenrande bis zum betrachteten Element,  $dz/ds$  und  $dr/ds$  sind Richtungskosinus.

Entnimmt man  $1/h\varrho$  aus der Kontinuitätsgleichung

$$(2) \quad Q = 2\pi r v h \varrho$$

( $Q$  insgesamt je Sekunde abströmende Flüssigkeitsmenge,  $v = \frac{ds}{dt}$  Geschwindigkeit) und setzt man abkürzend

$$(3) \quad \frac{4\pi\alpha}{Q} = k,$$

so nimmt (1) die Form an

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{d^2 r}{dt^2} = \mp k C r \frac{dz}{dt}, \\ \frac{d^2 z}{dt^2} = g \pm k C r \frac{dr}{dt}. \end{cases}$$

Elimination der  $C$  enthaltenden Glieder liefert

$$(5) \quad v^2 = v_0^2 + 2gz$$

mit  $v_0$  als Geschwindigkeit am Plattenrande ( $z = 0$ ).

Anderseits setzen wir nach bekannten Beziehungen

$$C = \pm \frac{1}{r} \frac{dz}{ds} \mp \frac{d}{dz} \frac{dr}{ds} = \pm \frac{1}{r dz} d(s - r \sin \varphi)$$

( $\psi$  vgl. Fig. 1) und finden aus (4<sup>1</sup>)

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dr}{dt} \right) + k \frac{d}{dt} (s - r \sin \psi) = 0,$$

$$(6) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{dr}{dt} + ks - kr \sin \psi \right) = \frac{d}{dt} ((v - kr) \sin \psi + ks) = 0$$

und hieraus, wenn wir uns auf ein Kurvenstück vom Punkte 1 bis zum Punkte 2 beziehen,

$$(7) \quad k = \frac{(v \sin \psi)_1 - (v \sin \psi)_2}{(s_2 - s_1) - (r \sin \psi)_2 + (r \sin \psi)_1} = \frac{-\Delta(v \sin \psi)}{\Delta s - \Delta(r \sin \psi)}.$$

2. Setzen wir die Richtigkeit der Boussinesq'schen Theorie voraus, so kann uns diese Gleichung zur Bestimmung des  $k$  und damit der Oberflächenspannung  $\alpha = k \frac{Q}{4\pi}$  dienen. Vernachlässigt ist bei ihrer Ableitung *innere* und *äußere Reibung*.

Die Frage, wie sich infolge der *inneren Reibung* die am Plattenrande vorhandenen Geschwindigkeitsunterschiede der einzelnen parallelen Glockenschichten mit der Zeit ausgleichen, kann in leichter Abwandlung einer Bohrschen Überlegung am Wasserstrahl<sup>1)</sup> dahin beantwortet werden, daß für den Ausgleich der

Faktor  $e^{-\frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\pi}{h}\right)^2 t}$  maßgebend ist, wo  $\mu$  den Beiwert der inneren Reibung,  $\rho$  und  $h$  wieder Dichte und Glockendicke und  $t$  die Zeit seit dem Passieren des Plattenrandes bedeuten. Setzen wir

$$\frac{\mu}{\rho} = 0,0125 \quad \text{und} \quad h = 0,02 \text{ cm}$$

(vgl. Nr. 5), so wird der Faktor gleich  $e^{-308 \cdot t}$ . Bei einer Teilchengeschwindigkeit von 140 cm/sec (vgl. Nr. 7) wird 2 cm vom Plattenrand entfernt  $t = \frac{2}{140}$ ,  $e^{-308 \cdot t} = e^{-4,4} = 0,012$ . Die Geschwindigkeitsunterschiede sind also hier bereits auf etwa  $\frac{1}{80}$  gesunken, brauchen somit nicht beachtet zu werden.

Über die Größe der *Luftreibung* lassen sich zahlenmäßige Angaben nicht machen, da die Reibungsbeiwerte zwischen Luft und Wasser nicht bekannt sind. Man kann ihren Einfluß aber abschätzen, wenn man die Formeln des Widerstands glatter, in Anströmungsrichtung liegender ebener Platten zugrunde legt<sup>2)</sup>, und findet dann, daß auch sie für unsere Zwecke zu vernachlässigen ist.

3. Über die *Erzeugung der Wasserglocken* sei im einzelnen folgendes bemerkt. Das Wasser wurde einem hoch an der Wand verschiebbar angebrachten Glasgefäß entnommen, das aus der Wasser-

1) N. Bohr, Phil. Trans. A **209**. 1909. S. 298.

2) Vgl. z. B. Handbuch Geiger-Scheel VII. S. 154ff.



leitung gespeist und durch ein Überlaufrohr auf gleichem Wasserstande gehalten wurde. Die Wassertemperatur war nach einiger Zeit genügend gleichmäßig, im Winter um  $9^{\circ}$ , im Sommer um  $12^{\circ}$  C. Schlauch- und Rohrleitungen führten das Wasser wenige Meter herab zu einem genau vertikalen Messingrohr, an das unten verschiedene Messingdüsen von der Form abgestumpfter Kegel mit Kegelwinkeln um  $24^{\circ}$  und mit Ausflußöffnungen zwischen 3 und 12 mm Durchmesser angeschraubt werden konnten. 5–10 mm unter der Öffnung — der Abstand ist von geringem Einfluß — stand genau horizontal die Auftreffscheibe aus Messing oder Kruppschem rostfreiem Stahl. Die verwendeten Durchmesser lagen zwischen 12 und 54 mm. Schon Savart hat den Einfluß des Plattenrandes auf die Erscheinung bemerkt: so wurden auch hier verschiedene Randformen untersucht, ganz stumpfe Messingränder bis zu hohlgeschliffenen Stahlschneiden von großer Schärfe.

Die Ausflußmenge  $Q$  wurde durch Wägung festgestellt<sup>1)</sup>. Eine Genauigkeit von  $1\text{‰}$  bietet keine Schwierigkeit.

4. Zur Gewinnung der Oberflächenspannung aus der Wasserglocke ist nach Gl. (7) *erstens* die Meridiankurve auszumessen, insbesondere die Koordinaten  $r$  und  $z$ , die Bogenlänge  $s$  und der Neigungswinkel  $\psi$ ; das bietet keine Schwierigkeit. *Zweitens* ist die Geschwindigkeit  $v$  oder auch die mit ihr durch die Kontinuitätsgleichung (2) verknüpfte Glockendicke  $h$  zu bestimmen; das ist schwieriger.

*Meridiankurve.* Die Glocke wurde gegen eine grell durchleuchtete Mattglasscheibe als Hintergrund photographiert, die entwickelte Platte durch den gleichen Photoapparat bei unveränderter Einstellung in natürlicher Größe auf mm-Papier projiziert und nachgezeichnet, gegebenenfalls noch einmal vergrößert.  $r$  und  $z$  sind auf  $\frac{1}{10}$  mm unmittelbar zu entnehmen.

Zur Bestimmung der *Bogenlänge* wurde ein *Kurvimeter*, Sonderkonstruktion der Firma A. Ott, Kempten i. Allgäu, verwendet<sup>2)</sup>. Ein Meßrad wird an der Kurve entlang geführt, seine Drehung auf ein Zeigerwerk mit Nonius übertragen. Das Meßrad hat den bei Planimeterrollen üblichen Umfang von 60 mm, ein Noniusteil entspricht einem Tausendstel davon, so daß man am Nonius 0,06 mm abliest und auch bei größeren Bögen eine Genauigkeit von etwa  $\frac{1}{10}$  mm erreicht. Die Gesamtablesung geht bis zu 20000 Teilstreichen gleich 120 cm.

1) Vgl. Handbuch Wien-Harms IV. 1. Teil. S. 611.

2) Inzwischen beschrieben in Ztschr. f. Instrumentenkunde 55. S. 176. 1935.

Die *Kurvenneigungen*  $\psi$  wurden mit einem *Prismenderivator*<sup>1)</sup> gemessen. Grundgedanke: man legt ein 90°-Glasprisma mit der Hypotenusenfläche auf die Kurve und dreht es so lange, bis die durch die beiden Kathetenflächen gesehenen Kurvenstücke lückenlos aneinanderschließen. Das ist nur dann der Fall, wenn die Oberkante des Prismas senkrecht auf der Kurve steht. Zur Festlegung der Kantenrichtung haben wir das Prisma auf einem Teilkreis mit Noniusablesung montiert und ein sehr brauchbares Gerät gewonnen. Harbou<sup>2)</sup> gibt bei Richtungsbestimmungen an Kreisen als Abweichungen des Mittelwerts der Messungen vom errechneten Wert für seine einzelnen Meßreihen 3'—12' an. Das ist etwa auch unsere Genauigkeit, die freilich wegen der unvermeidlichen Unvollkommenheiten der Kurvenzeichnung nicht voll zur Geltung kommt.

5. *Glockendicke*. Der Fehler der Glockendicke  $h$  und damit der Geschwindigkeit  $v$  geht [vgl. Gl. (7)] bei unseren Zahlenwerten annähernd prozentual in die Oberflächenspannung ein. Erwünscht wäre also (Fehler 1%) die  $v$ -Bestimmung auf 1—2 cm/sec, die  $h$ -Bestimmung bei Glockendicken von rund  $\frac{1}{10}$  mm, wie sie bei uns vorkommen, auf etwa  $\frac{1}{1000}$  mm.

Es wurde versucht,  $v$  unmittelbar durch *Momentaufnahmen* mitströmender Papierteilchen zu messen. Die Methode ist brauchbar, aber nicht genau genug, weil die Teilchenspuren auf den Aufnahmen nicht genügend scharf begrenzt sind — nicht nur wegen der Teilchenausdehnung, sondern vor allem wegen der Wirkungsweise der Momentverschlüsse.

$h$  läßt sich am *Plattenrand* bequem und genau mit einer mikrometrisch verstellbaren Nadel messen, die man nacheinander mit der Wasseroberfläche und mit der Platte in Berührung bringt. Ein Rückschluß auf  $v$  ist aber hier wegen der Grenzschicht nicht möglich. Eine Übertragung auf die freie Glocke verbietet sich wegen ihrer kleinen Schwankungen. Aus dem gleichen Grunde versagen im allgemeinen *Interferenzmethoden*.

Erfolgreich war dagegen die alte *Mikroskopmethode* des Herzogs von Chaulnes<sup>3)</sup>. Die Scharfeinstellung auf ein Objekt (Strichplatte) einmal durch die Wasserglocke hindurch, einmal ohne sie, verlangt eine Verschiebung des Mikroskoptubus um

$$(8) \quad h^* = \left(1 - \frac{1}{n}\right) h \quad (n \text{ Brechungsquotient}),$$

1) E. v. Harbou, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. **10**. S. 563. 1930; J. Picht, Ztschr. f. techn. Phys. **13**. S. 316. 1932; H. Kirsten II, ebenda S. 341.

2) a. a. O. S. 582f.

3) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik S. 303. 1930.

also bei Wasser um  $h/4$ . Die Methode ist verhältnismäßig einfach zu handhaben, wenn man Objekt und Tubus in starre, schwingungsfreie Verbindung bringt und deren Längenänderung mit der Temperatur beim Überspülen beachtet, bietet aber zwei Schwierigkeiten.

a) Einerseits ist die Einstellungsgenauigkeit um so größer, je kleiner der freie Abstand Objekt—Objektiv ist; andererseits muß die nie völlig stillstehende Glocke dazwischen Platz haben. Als Kompromiß wurde das Leitzobjektiv 3b 14x (Brennweite 13 mm) mit einem freien Objektstand von 3,2 mm gewählt, dazu das Zeiss'sche Orthoskop-objektiv 28x.

b) Will man  $h$  auf  $1/1000$  mm (vgl. oben), so muß man  $h^*$  auf  $25/10000$  mm kennen, braucht also eine Feinverstellung des Tubus, die  $1/10000$  mm garantiert. Nun ist zwar ein Skalenteil der Zeiss'schen Mikroskopfeinverstellung gleich 0,002 mm; das würde also genügen. Aber nach eigener Angabe der Firma<sup>1)</sup> bedeutet das „rund 0,002 mm“ (also sozusagen biologische und nicht physikalische 0,002 mm), und nach der Konstruktion des Triebes kann man auch nichts anderes erwarten als prozentual erhebliche systematische und unsystematische Abweichungen.

Der Tubus wurde infolgedessen auf einer Schraubenspindel montiert, Ganghöhe 0,2 mm, Trommeleinteilung in 0,002 mm. Der mittlere Fehler der Einstellung durch die Glocke hindurch betrug etwa 0,2 Skt., ohne Glocke 0,15 Skt., also der mittlere Fehler der Dicke  $h$  nach Gl. (8) 0,002 mm, das sind bei den zumeist in Frage kommenden Dicken 2—3% und ebensoviel in den Geschwindigkeiten.

6. Wir haben die Dicke auch durch die *Absorption ultraroter Strahlung* bestimmt, entweder einfach mit der Gesamtstrahlung einer Nernst- oder Glühlampe, wobei man aber im nahen Ultrarot viele kaum absorbierte Wellenlängen als Ballast mitschleppt. Oder wir zerlegten mit einem Monochromator<sup>2)</sup> und arbeiteten bei den Wellenlängen um  $1,475 \mu$  oder um  $1,97 \mu$ , in denen der Absorptionskoeffizient nach Dreisch<sup>3)</sup> auf 29,9 bzw. 104,0 ansteigt, was bei unseren Schichtdicken eine Schwächung auf etwa  $3/4$  bzw.  $1/3$  bedeutet. Als Empfangsapparat diente ein Vakuumthermoelement nach Johansen in Verbindung mit einem schnellschwingenden Spiegelgalvanometer von Ruhstrat (Spannungsempfindlichkeit  $1 \cdot 10^{-6}$  Volt).

Im Falle der Gesamtstrahlung wird die mikroskopische Dickenmessung benutzt, um die Eichkurve „Galvanometerausschlag in Ab-

1) Katalog Mikro 1. S. 15. 1934.

2) C. Leiß, Ztschr. f. Phys. 47. S. 143. 1928; Quarzoptik und Wadsworth-einrichtung.

3) Th. Dreisch, Ztschr. f. Phys. 30. S. 200. 1924; vgl. S. 206.

hängigkeit von der Glockendicke“ zu gewinnen. Man hat aber gegenüber der Mikroskopmethode u. a. den Vorteil, die Glocke nicht durch einen Bügel stören zu müssen. Beim Arbeiten mit monochromatischem Lichte wird die Ultrarotapparatur an meßbar veränderlichen Wasserschichten zwischen dünnen Glasplatten geeicht, die Eichkurve sodann auf die veränderten Reflexionsverluste an der Wasserglocke umgerechnet<sup>1)</sup>. Man gewinnt so eine Kontrolle der Mikroskopmethode Nr. 5.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$z$	$r$	$\Delta s$	$\psi$	$\sin \psi$	$r \sin \psi$	$v$	$v \sin \psi$	$a$
0,5	4,88	1,05	66,4°	0,916	4,47	135,6	124,2	78,4
1,0	5,81	0,80	57,2°	0,841	4,88	139,2	116,9	88,0
1,5	6,45	0,80	47,4°	0,736	4,75	142,7	105,0	83,0
2,0	6,93	0,70	38,8°	0,627	4,34	146,1	91,6	74,1
2,5	7,29	0,62	32,6°	0,539	3,93	149,4	80,5	86,5
3,0	7,55	0,56	24,8°	0,419	3,17	152,6	63,9	80,5
3,5	7,75	0,54	18,3°	0,314	2,43	155,8	48,9	76,4
4,0	7,89	0,52	13,1°	0,227	1,79	158,9	36,0	83,0
4,5	7,97	0,51	7,2°	0,125	1,00	162,0	20,3	81,4
5,0	8,01	0,50	2,1°	0,037	0,30	165,0	6,10	

Mittel 81,3

7. Tab. 1 gibt ein Beispiel, wie  $a$  aus einer Glocke gewonnen wird. Der Düsendurchmesser betrug 9,2 mm, der Durchmesser der scharf geschliffenen Stahlplatte 54 mm.  $Q$  war gleich 86,4 g/sec. Spalte 1 und 2 geben die Koordinaten der Meridiankurve in Zentimeter, Spalte 3 die Bogenlänge in Zentimeter zwischen zwei um  $\Delta z = 0,5$  auseinanderliegenden Kurvenpunkten, Spalte 4 den Neigungswinkel  $\psi$ . Die Geschwindigkeitsangaben der Spalte 7

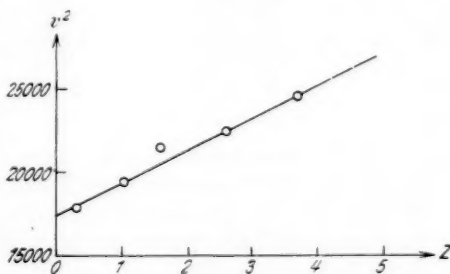


Fig. 3

(in cm/sec) beruhen auf mikroskopischen Dickenmessungen an verschiedenen Stellen eines Meridians. Trägt man  $v^2$  gegen  $z$  auf, so erhält man (Fig. 3) eine Gerade, die wie Gl. (5) verlangt der Geschwindigkeitszunahme des freien Falls entspricht. Die Dar-

1) Über die Reflexion des Wassers im Ultrarot vgl. F. Gehrts, Ann. d. Phys. 47. S. 1059. 1915, bes. S. 1064.

stellung ist sehr empfindlich: der herausfallende Punkt käme auf die Gerade zu liegen, wenn die Dicke nur um 0,003 mm größer gemessen worden wäre. Oft liegen die Meßpunkte schlechter. Es genügt im allgemeinen nicht längs eines Meridians zu messen; man muß Messungen längs der Breitenkreise hinzufügen, weil die Glocken unter anderem infolge geringster Unebenheiten des Plattenrandes nicht an allen Stellen eines Breitenkreises von *genau* der gleichen Dicke sind. Systematische Abweichungen von der Gl. (5) glauben wir aber nicht beobachtet zu haben, wir haben sie also immer zugrunde gelegt<sup>1)</sup>.

Spalte 9 schließlich gibt die nach Gl. (7) und (3) berechneten Werte der Oberflächenspannung in dyn/cm. Daß die Werte stark streuen kann nicht wundernehmen, da in die Gl. (7) die Zuwächse von  $v \sin \psi$  usw. längs kleiner Bogenstücke eingehen. Diese Art der Berechnung kann nur lehren, daß ein Gang der  $\alpha$ -Werte längs der Kurve nicht merkbar ist<sup>2)</sup>. Ist dies einmal festgestellt, so wird man  $\alpha$  gemäß Tab. 2 aus Bogenstücken von einigen Zentimetern Länge ( $\Delta z = 2,5$  cm) berechnen; nunmehr liegen die Einzelwerte mit weit geringerer Streuung um den Mittelwert  $\alpha = 81,5$  dyn/cm.

Tabelle 2

$z$	$\Delta s$	$\alpha$
0,5 $\rightarrow$ 3,0	3,73	82,4
1,0 $\rightarrow$ 3,5	3,22	82,4
1,5 $\rightarrow$ 4,0	2,94	80,4
2,0 $\rightarrow$ 4,5	2,75	80,5
2,5 $\rightarrow$ 5,0	2,63	81,6
		Mittel 81,5

Es ist bemerkenswert, daß dieses  $\alpha$  um etwa 10 % größer ist als das bei 12° C aus statischen Methoden gewonnene, das ungefähr bei  $\alpha = 73,9$  dyn/cm liegt<sup>3)</sup>. Auch für das von uns benutzte Leitungswasser gilt ein ähnlich niedriger Wert, wie wir uns nach der Steighöhenmethode überzeugt haben.

8. Wir berechnen mit  $\alpha = 81,5$  die Meridiankurve und vergleichen sie mit der beobachteten. Nach Gl. (6) ist

$$(v - kr) \sin \psi + ks$$

1) Brauchbare Quadrattafeln: L. M. Milne-Thomson, Standard Table of Square Roots, London 1929.

2) Der Verdacht eines Ganges besteht: vgl. Nr. 10.

3) Vgl. unter anderem F. Schmidt u. H. Steyer, Ann. d. Phys. 79. S. 463. 1926.

längs der Kurve konstant, also beispielsweise gleich dem Werte am Plattenrand  $(v_0 - k r_0) \sin \psi_0$ , d. h. mit den experimentellen Daten  $v_0 = 132,0$ ;  $k = \frac{4\pi\alpha}{Q} = 11,86$ ; Plattenradius  $r_0 = 2,7$ ; Abgangswinkel  $\psi_0 = 80,8^\circ$  gleich 98,688. Setzt man  $\sin \psi = \frac{\Delta r}{\Delta s}$ , so kann man mit genügender Annäherung aus

$$\Delta r = \frac{98,688 - k s}{v - k r},$$

$$\Delta z = \sqrt{(\Delta s)^2 - (\Delta r)^2}$$

bei willkürlich gewählten Zuwächsen  $\Delta z$  (bei uns meist 0,5 cm) die Meridiankurve schrittweise konstruieren.

Fig. 4 zeigt in den weißen Kreisen das Ergebnis, die ausgezogene Kurve gibt den Versuchsbefund. Die Übereinstimmung ist nahezu vollkommen. Dem sehr geringen systematischen Unterschied messen wir keine Bedeutung bei.

Um zu veranschaulichen, wie stark sich der Einfluß des  $\alpha$  in der Kurvenform ausprägt, ist in den schwarzen Kreisen der Fig. 4 die Meridiankurve angedeutet, die man bei gleichen Anfangsbedingungen mit dem normalen Werte 74 der Oberflächenspannung errechnet. Sie liegt weit außerhalb der beobachteten.

9. Als zweites Beispiel seien die  $\alpha$  einer Glocke ähnlicher Gestalt mitgeteilt, die mit der gleichen scharfen

Platte wie die Glocke Nr. 7 gewonnen war, aber mit einer Düse von 0,6 cm Durchmesser, mit der kleineren Ausflußmenge  $Q = 59,3$  und der größeren Anfangsgeschwindigkeit 172,0. Wiederum zeigt das  $\alpha$  bei erwarteter Streuung keinen Gang: aus den Bogenstücken  $z = 0,5 \rightarrow 1$  bis  $z = 3,5 \rightarrow 4$  berechnet man 87,2; 82,7; 80,7; 78,5; 80,5; 80,4; 82,9. Der Mittelwert ist 81,8 in guter Übereinstimmung mit Nr. 7.

Platten mit stumpfem Rande liefern zwar erheblich andere, mehr in die Länge gezogene Glockenformen (die ein Auswerten bis

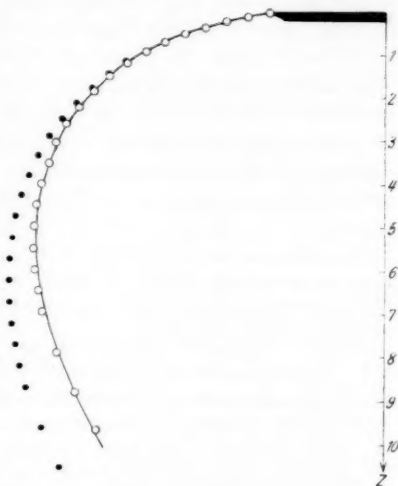


Fig. 4

zu größeren  $z$  ermöglichen). Aber die Oberflächenspannung zeigt wesentlich den gleichen übernormalen Wert.

10. Der ungewöhnlich große Wert der Oberflächenspannung, den wir nach unserer dynamischen Methode finden, fügt sich den Ergebnissen ein, die über die kapillaren Verhältnisse von Oberflächen unmittelbar nach ihrer Bildung vorliegen, beginnend mit Hagen<sup>1)</sup>, gefördert unter anderem durch Quincke<sup>2)</sup> in einer größeren Reihe von Arbeiten, neuerdings besonders durch Lenard und seine Schule vervollständigt. Lenard<sup>3)</sup> bestimmt 1887 die Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit aus den Schwingungen fallender Tropfen, deutet sie hier noch aus Verunreinigungen, später aber (1910)<sup>4)</sup>, als er mitangeregt durch bemerkenswerte Arbeiten von Pedersen<sup>5)</sup> und Bohr<sup>6)</sup> über schwingende Flüssigkeitsstrahlen, diesen Fragenkreis wieder aufnimmt, durch das Vorhandensein der Molekelgattungen  $H_2O$ ,  $(H_2O)_2$ ,  $(H_2O)_3$  im Wasser, deren einfachste sich an der Oberfläche bald nach deren Bildung ansammeln. Im größeren Rahmen der „Probleme komplexer Moleküle“<sup>7)</sup> wird diese Möglichkeit erneut behandelt<sup>8)</sup>, inzwischen aber auch experimentell gefördert. Hiss<sup>9)</sup> und nach ihm mit verbesserten Hilfsmitteln Schmidt und Steyer<sup>10)</sup>, Kleimann<sup>11)</sup> und Seitz<sup>12)</sup> bestimmen die zeitliche Änderung der Spannung reiner Flüssigkeitsoberflächen nach der vom Statischen ins Dynamische abgewandelten Steighöhen-

1) Hagen, Berl. Akad. Ber. 1845. (S. 168: „Die ganz frische Oberfläche zeigt die stärkste Spannung . . .; nach einer halben Minute wird dieselbe aber schon merklich geringer und vermindert sich noch sehr auffallend während mehrerer Tage.“) und 1846.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **105**. S. 1. 1858 usw. bis Wied. Ann. **2**. S. 145. 1877. Vgl. besonders Pogg. Ann. **160**. 1877. S. 568 ff.: „Elastische Nachwirkung an Flüssigkeitsoberflächen“, worunter eben die erst rasche, dann langsame Abnahme der Oberflächenspannung verstanden ist.

3) P. Lenard, Pogg. Ann. **30**. S. 209. 1887.

4) P. Lenard, Sitzungsber. Heid. Akad. d. Wiss. 1910, 18. Abh.

5) P. O. Pedersen, Phil. Trans. A **207**. S. 341. 1907.

6) N. Bohr, ebenda A **209**. S. 281. 1909.

7) P. Lenard, Sitzungsber. Heid. Akad. d. Wiss. 1914, 27. u. 28. Abh.

8) Eine schöne Bestätigung haben diese Vorstellungen über die Konstitution des Wassers kürzlich durch Ramakrishna Rao erfahren (Proc. Roy. Soc. A **145**. S. 489. 1934). Er stellt aus der Intensität der Ramanbanden nicht nur die Anwesenheit einfacher, doppelter und dreifacher  $H_2O$ -Molekeln fest, sondern bestimmt sogar ihre prozentuale Beteiligung bei verschiedenen Temperaturen.

9) R. Hiss, Diss. Heidelberg 1913.

10) F. Schmidt u. H. Steyer, Ann. d. Phys. **79**. S. 442. 1926.

11) E. Kleimann, Ann. d. Phys. **80**. S. 245. 1926.

12) E. O. Seitz, Ann. d. Phys. [5] **1**. S. 1099. 1929.



methode: dauernde Neubildung der Oberfläche in der Kapillare durch Anblasen, dann Abstellen des Luftstromes und Beobachtung des allmählichen Absinkens der gehobenen Flüssigkeitssäule. Dabei zeigt sich die Erklärung durch das Ein- und Auswärtswandern der verschiedenen Molekelsorten nicht als hinreichend. Vielmehr bestehen in erster Linie Zusammenhänge mit der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht in der Wasseroberfläche<sup>1)</sup>.

Als Gesamtergebnis dieser Arbeiten entnehmen wir für unsern Fall: nach den erstaunlich genauen Messungen von Schmidt und Steyer klingt  $\alpha$  sehr rasch nach einer  $e$ -Funktion zum statischen Endwerte ab. Besonders hoch ist das anfängliche  $\alpha$  bei der uns gerade interessierenden Temperatur von  $12,5^\circ$ , nämlich  $96,6 \text{ dyn/cm}$ ; es ist nach  $\frac{1}{1000}$  Sek. auf  $87,5$  gefallen, nach  $\frac{5}{1000}$  Sek. auf  $75,5$  und sinkt bei  $\frac{13}{100}$  Sek. unter  $74$ . Der statische Endwert ist  $73,5^2)$ . Im Einklang damit findet Bohr<sup>3)</sup>  $0,06 \text{ Sek.}$  nach Bildung seiner Strahloberflächen bereits den statischen Wert, ohne über kürzere Zeiten Aussagen machen zu können.

Nun hat unsere Glocke Tab. 1 in ihrem ausgemessenen Bereiche von  $z = 0,5$  bis  $z = 5 \text{ cm}$  ein Alter von  $0,039$  bis  $0,078 \text{ Sek.}$ , wenn man von der Düse aus rechnet, vom Plattenrande aus jeweils  $0,023 \text{ Sek.}$  weniger. Bei der Glocke von Nr. 9 sind die Zeiten kürzer: Punkt  $z = 0,5$  wird  $0,029 \text{ Sek.}$  nach Verlassen der Düsenöffnung erreicht, Punkt  $z = 4$   $0,054 \text{ Sek.}$  In jedem Fall ist die Oberfläche alt genug, um nach Schmidt und Steyer ein  $\alpha$  unter  $73,8$  zu liefern, das ist bis auf wenige Promille der statische Wert. Daß wir einen erheblich größeren finden schieben wir darauf, daß bei uns nicht die beruhigten Verhältnisse an der Oberfläche herrschen wie in den Kapillaren der Lenardschen Schule nach Abstellen des Luftstromes. Bei uns wird sich weder die Doppelschicht ungestört ausbilden, noch werden sich die einfachen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln ungehindert an der Oberfläche ansammeln können. Vielmehr wird eine immer erneute Durchmischung die Molekelanordnung stören und so zwar nicht das hohe  $\alpha$  der jungfräulichen, aber auch nicht das tiefe  $\alpha$  der gealterten Oberfläche zustande kommen lassen.

Es ist von Interesse zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit, die keine Komplexmolekeln bildet, eine Abnahme des  $\alpha$  mit alternder

1) E. Kleinmann, a. a. O., S. 260; E. O. Seitz, a. a. O., S. 1107.

2) Diese Angaben beziehen sich auf destilliertes Wasser. Es wird erlaubt sein, sie im Wesentlichen auf Leitungswasser zu übertragen. Dessen statisches  $\alpha$  ist gleich dem des destillierten. Vgl. z. B. Pedersen, a. a. O. S. 379.

3) N. Bohr, Proc. Roy. Soc. A **84**, S. 395. 1910.

Oberfläche zeigt. Solche Versuche sind in Vorbereitung, bisher liegen von anderer Seite eindeutige Aussagen hierüber nicht vor<sup>1)</sup>.

11. Sowohl bei der Mikroskop- wie bei der monochromatischen Ultrarotmethode wird die Glocke durch den hindurchgeführten Metallbügel gestört, der Mikroskop oder Monochromator mit Strichplatte oder Thermoelement verbindet. Wir haben eine ähnliche Störung auch bei der Aufnahme der Meridiankurven angebracht, um genau die gleiche Form

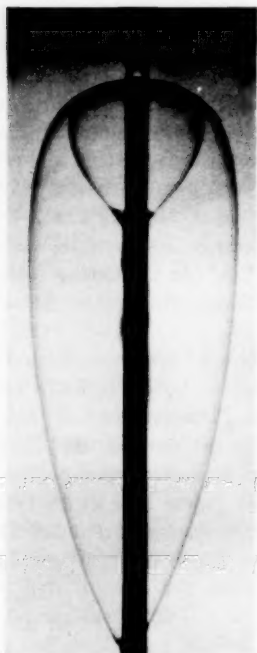


Fig. 5

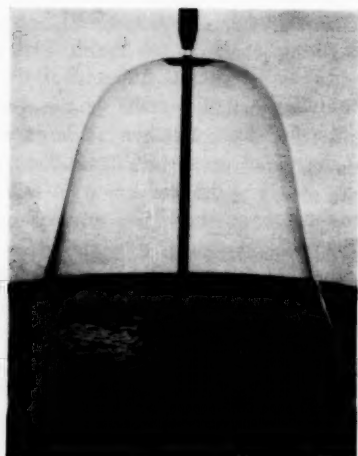


Fig. 6

zu photographieren, an der die Dickenmessungen durchgeführt worden sind, und um zu verhindern, daß sich die Glocke wie in Fig. 1 am Plattenhalter schließt. Denn eine solche geschlossene Glocke zeigt im Laufe der Zeit Formänderungen, erklärbar durch Adhäsionskräfte, die an der Zusammenflußstelle wirksam werden und sie allmählich nach oben oder nach unten verschieben. Wir nennen diese theoretisch wie experimentell interessanten Formen im Gegensatz zu den bisher allein untersuchten „freien Glocken“ „erzwungene“ und zeigen in Figg. 5 und 6 zwei Beispiele.

<sup>1)</sup> Vgl. R. Hiss, a. a. O., S. 42f.; F. Schmidt u. H. Steyer, a. a. O., S. 458f.

In Fig. 5 sind zwei Glocken übereinander photographiert. Ausgangspunkt war hier eine „normale Form“ wie in Fig. 1. Wurde sodann der Wasserdruck vermindert, so kroch der Vereinigungspunkt am Halter abwärts, und es bildete sich die wiedergegebene langgestreckte Form. Aber sie ist instabil: stört man sie mechanisch unter unveränderten Zuflußverhältnissen, so springt sie in die mitphotographierte kleine über. Diese ist als freie Form aufzufassen, kann sich aber durch selbständiges Herabsaugen allmählich in eine wiederum andere erzwungene verwandeln.

Eine noch eigentümlichere erzwungene Form, nun endlich eine wahre „Glocke“, zeigt die letzte Figur. Hier hat sich bei den anfänglichen Zuflußverhältnissen eine große Glocke gebildet, die aber nicht die geschlossene Form der Fig. 1 erreichen konnte, weil sie in der Gegend ihres größten Durchmessers eine Wasserfläche traf, auf der sie nahezu senkrecht aufsaß. Durch Vermindern des Wasserdrucks wird die aufprallende Wasserhaut nach außen gezogen, es bildet sich die Glockenform, die sich dann im allgemeinen rhythmisch erweitert und verengt.

Wir behalten uns vor auf diese und ähnliche Erscheinungen zurückzukommen.

#### Zusammenfassung

An Wasserglocken wird die Meridiankurve, die Abflußmenge je Sekunde und die Glockendicke gemessen, letztere nach der Mikroskopmethode des Herzogs von Chaulnes oder durch Absorption ultraroter Strahlung. Mit diesen Werten wird auf Grund einer Theorie von Boussinesq eine Neubestimmung der dynamischen Oberflächenspannung des Wassers durchgeführt. Sie liegt etwa 10% über dem statischen Werte, bei 81,5 dyn/cm gegenüber 74 dyn/cm bei 12° C. Die Lenardschen Vorstellungen über die Spannung frischer Oberflächen lassen als Erklärungsmöglichkeit die noch nicht vollendete Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht in der Wasseroberfläche zu; hinzu kommt vielleicht, daß die einfachen  $H_2O$ -Molekeln die komplexen noch nicht hinreichend von der Oberfläche verdrängt haben.

Danzig-Langfuhr, Theoretisch-Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1935.

(Eingegangen 27. Juni 1935)

**Über die Gold-Kupfer-Legierungen**  
**Von M. Le Blanc und G. Wehner**

Unter diesem Titel ist in Tome 1 (1935) der *Annales de l'Académie des Sciences Techniques à Varsovie* eine Abhandlung von W. Broniewski und K. Wesolowski erschienen, in der auf die früheren Arbeiten über das gleiche Thema und darunter auch auf die unsere<sup>1)</sup> Bezug genommen wird. Es wird betont, daß die Resultate der einzelnen Autoren voneinander erheblich abweichen, und es hat den Anschein, als ob dafür verschiedene angeführte Fehlerquellen verantwortlich gemacht werden, die bei der Methode der elektrischen Widerstandsbestimmung leicht unterliefen. In Wirklichkeit sind diese Fehlerquellen leicht zu vermeiden und in den meisten Fällen auch vermieden worden. Der Grund für die Diskrepanz liegt vielmehr, wie wir ausdrücklich hervorgehoben haben, darin, daß die früheren Autoren niemals genügend lange getempert und die Gleichgewichtseinstellung abgewartet haben, und wir haben eingehend geschildert, wie man vorgehen muß, um zu stabilen Gleichgewichtszuständen zu kommen.

Man hätte nun erwarten können, daß wenigstens Broniewski und Wesolowski, nachdem sie Kenntnis von unserer Arbeit genommen hatten, sich unsere Erfahrungen zunutze machen würden. Das ist aber keineswegs der Fall. Niemals ist in ihrer Arbeit die Gleichgewichtseinstellung abgewartet, und der Versuch eines Beweises dafür gemacht worden, trotzdem aus den eigenen in Tab. 3 S. 58 zusammengestellten Messungen der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit klar hervorgeht. Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, daß die Autoren zu anderen Resultaten wie wir gelangen, die aber natürlich höchstens einen gewissen qualitativen Wert haben, und es erübrigt sich das Eingehen auf Einzelheiten und gelegentliche Mißverständnisse.

1) M. Le Blanc u. G. Wehner, *Ann. d. Phys.* [5] **14**, S. 481. 1932.

Leipzig.

(Eingegangen 19. Juli 1935)

# Untersuchung über die Absorptionsverhältnisse innerhalb der L-Schale<sup>1)</sup>

Von Hans Schwarz

(Mit 7 Figuren)

Bestimmt man in üblicher Weise den Absorptionskoeffizienten  $\tau$  eines Elements für Röntgenstrahlen, in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung, so ergibt sich der bekannte, in Fig. 1 skizzierte Kurvenverlauf.

In der logarithmischen Darstellung verlaufen die Kurvenzweige zwischen den Absorptionskanten der K-, L-, M- usw.-Schale linear, und dieser lineare Verlauf ist jeweils über einen so großen Wellenlängenbereich festgestellt, daß es berechtigt erscheint, jeden Kurvenzweig, wie in der Figur gestrichelt, geradlinig zu verlängern und so z. B. für die kürzesten Wellen die gemessene Gesamtabsorption auf den Anteil der K-, L-, M- usw.-Schale aufzuteilen.

Entsprechendes ist jedoch nicht möglich für die Unterniveaus einer Schale, von denen jetzt speziell die L-Niveaus betrachtet werden sollen. Der Verlauf der Absorptionskurve zwischen den L-Niveaus umfaßt jeweils einen so kleinen Wellenlängenbereich, daß es einigermaßen willkürlich ist, wenn man diese Kurventeile den übrigen parallel zu zeichnen pflegt; um so mehr wäre eine Extrapolation nach kürzeren Wellen unerlaubt.

Für atomtheoretische Betrachtungen ist es nun gerade von Interesse, die Anteile der einzelnen Niveaus einer Schale an der Absorption zu kennen. Direkte Absorptionsmessungen führen hier nicht zum

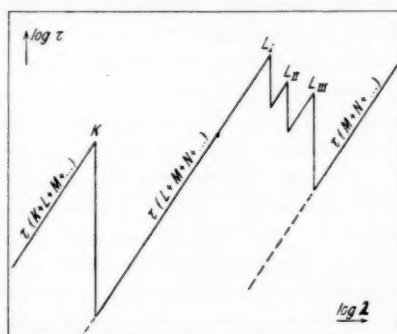


Fig. 1. Schematische Darstellung des Absorptionsverlaufs

1) Dissertation der Technischen Hochschule München.

Ziel; es bleibt aber die Möglichkeit, die Teilabsorption durch Messung der mit der Absorption verbundenen Emissionsvorgänge zu bestimmen. Hier stehen uns prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung. Bei der ersten Methode werden die bei der Absorption emittierten Photoelektronen gemessen; das Verhältnis der Zahl der Photoelektronen aus den verschiedenen Niveaus entspricht deren Anregungswahrscheinlichkeit. Da die Photoelektronen, die aus verschiedenen Niveaus stammen, auch verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, ist es möglich, sie durch magnetische Zerlegung zu trennen und die relativen Größen der Anregungswahrscheinlichkeit zu messen. Messungen mit dieser Methode hat H. R. Robinson<sup>1)</sup> ausgeführt. Er bestimmte photographisch für die drei  $L$ -Niveaus die relativen Intensitäten der Photoelektronen von verschiedenen Elementen, die alle mit der Kupfer- $K_\alpha$ -Linie angeregt wurden, und fand, daß die Absorption im  $L_1$ -Niveau mit zunehmender Entfernung von den Kanten relativ stark zunimmt. Infolge der Streuung und des Geschwindigkeitsverlustes, den die Photoelektronen auch in sehr dünnen Folien noch erleiden, eignet sich diese Methode aber nicht für genaue Intensitätsmessungen.

Bei der vorliegenden Arbeit, deren Zweck es war, die Wellenlängenabhängigkeit der Teilabsorptionen der drei  $L$ -Niveaus auch quantitativ zu bestimmen, wurde deshalb von der zweiten Möglichkeit Gebrauch gemacht. Diese benützt die bei der Emission von Photoelektronen auftretende Fluoreszenzstrahlung zur Messung. Entsprechend der oben genannten Methode wird dabei die Fluoreszenzstrahlung spektral zerlegt und die Intensität der einzelnen Linien gemessen. Das Intensitätsverhältnis der Linien, die jeweils auf einem Niveau endigen, läßt dann wiederum auf Anregungswahrscheinlichkeit und Größe der Teilabsorptionen schließen. Die Ergebnisse der mit dieser Methode bisher ausgeführten Messungen von H. W. B. Skinner<sup>2)</sup> und E. Alexander<sup>3)</sup> haben nur qualitativen Charakter.

### I. Versuchsmethode

Das Prinzip der angewandten Methode war kurz folgendes: Primärstrahlung möglichst hoher Monochromasie dient zur  $L$ -Fluoreszenzanregung eines Sekundärstrahlers. Die Fluoreszenzstrahlung wird spektral zerlegt, so daß es dann möglich ist, die relativen Intensitäten dreier Linien zu messen, die auf je einem der drei Niveaus endigen. Da als sicher angenommen werden kann, daß das

1) H. R. Robinson, Proc. Roy. Soc. London. (A) **104**, S. 445. 1923.

2) H. W. B. Skinner, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, S. 379. 1924.

3) E. Alexander, Zeitschr. f. Phys. **75**, S. 391. 1932.

Intensitätsverhältnis der Linien ein und desselben Niveaus von der Art der Anregung nicht beeinflußt wird, erübrigt es sich, die Intensitäten sämtlicher Linien zu messen.

Aus dem Intensitätsverhältnis der drei gemessenen Linien allein kann man noch nicht auf die Teilabsorptionen schließen, da die Ausbeutekoeffizienten für die L-Strahlung nicht bekannt sind. Dagegen ist die Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Wellenlänge der anregenden Strahlung identisch mit der Änderung des Verhältnisses der Teilabsorptionen. Unter bestimmten Annahmen über den Verlauf der Absorption in den M-Niveaus lassen sich dann auch aus den Absolutwerten der Absorption an den Kanten die gemessenen Relativwerte der Anregungswahrscheinlichkeit umrechnen auf Teilabsorptionswerte.

Die Intensitäten der zu messenden L-Linien sind, da die Fluoreszenzstrahlung erst spektral zerlegt werden muß, dementsprechend äußerst gering. Es wurde deshalb zur Messung jeweils die intensivste Linie der einzelnen Niveaus benützt. Es ist dies die Linie  $L_{\beta_a}$  für das  $L_I$ -Niveau,  $L_{\beta_b}$  für das  $L_{II}$ -Niveau und die Linie  $L_{\alpha}$  für das  $L_{III}$ -Niveau (vgl. das Niveauschema der Fig. 2!). Um die zur genauen Messung erforderliche Intensität zu bekommen, war es weiterhin notwendig, einerseits mit sehr intensiver Primärstrahlung zu arbeiten, andererseits ein möglichst empfindliches Anzeigeinstrument zu verwenden. Ersteres konnte dadurch erreicht werden, daß die Monochromasie der Primärstrahlung durch ein Filterverfahren bewirkt wurde. Der zweiten Bedingung entsprechend wurde zur Intensitätsbestimmung der Linien ein Geigerscher Spitzenzähler verwendet, im Gegensatz zu den oben erwähnten Versuchen von Skinner und Alexander, bei welchen die Intensitäten photographisch bestimmt worden waren.

Wegen der besseren Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung wäre es wünschenswert, als Strahler ein Element mit hoher Atomnummer zu verwenden. Dies erfordert eine kurzwellige Primärstrahlung und damit hohe Röhrenbetriebsspannung. Die zur Verfügung stehende Stabiliservoltanlage erlaubte es aber nicht, mit der entsprechend hohen Röhrenbetriebsspannung zu arbeiten. Unter diesen Umständen wurde als geeignetstes Material für den Fluoreszenzstrahler Zinn gewählt ( $Z = 50$ ). Die Wellenlänge der Sn-L-Strahlung (die gemessenen Linien liegen zwischen 3,1 und 3,6 Å) gestattet noch ein Arbeiten ohne

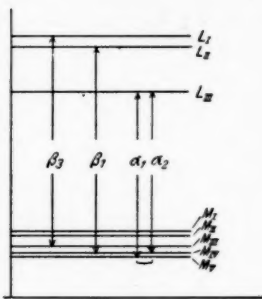


Fig. 2. Niveauschema mit den zur Messung benützten Linien



Vakuumspektrometer; andererseits konnte mit den für große Belastung geeigneten Antikathoden aus Chrom, Kupfer und Molybdän, deren  $K_\alpha$ -Linie gefiltert als monochromatische Strahlung diente, ein verhältnismäßiger großer Wellenlängenbereich der Primärstrahlung erfaßt werden. Die  $L$ -Kanten liegen für Zinn bei  $2,769 \text{ \AA}$  ( $L_I$ ),  $2,972 \text{ \AA}$  ( $L_{II}$ ) und  $3,149 \text{ \AA}$  ( $L_{III}$ ). Die Wellenlängen der Primärstrahlung waren:  $2,285 \text{ \AA}$  für  $\text{Cr}_{K_\alpha}$ ,  $1,54$  für  $\text{Cu}_{K_\alpha}$  und  $0,71$  für  $\text{Mo}_{K_\alpha}$ .

## II. Einzelheiten der Apparatur

Aus Fig. 3 ist die Anordnung der Apparatur zu ersehen. Die von der Antikathode ( $AK$ ) kommende Primärstrahlung passiert das Filter ( $F$ ) und den Spalt 1 und trifft auf den Fluoreszenzstrahler,

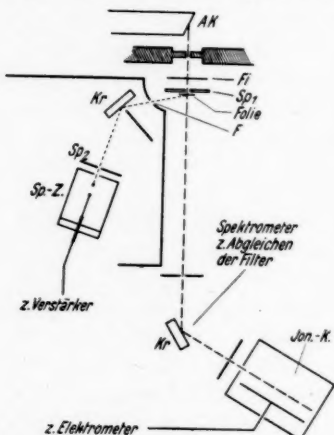


Fig. 3. Anordnung der Apparatur (schematisch)

der als Folie den Spalt bedeckt. Der durch das Fenster  $F$  gehende Bruchteil der Fluoreszenzstrahlung fällt auf den Kristall  $Kr$  und wird durch ihn spektral zerlegt. Mit dem um die Kristallachse drehbar angeordneten Spitzenzähler ( $Sp$ -Z.) wird dann die Intensität der einzelnen Linien gemessen. Für Absorptionsmessungen an den Filtern dient ein zweites Spektrometer, das so angeordnet ist, daß nach Entfernung des Fluoreszenzstrahlers die Primärstrahlung auf seinen Eintrittsspalt fällt.

### a) Die Röntgenröhre

Die Primärstrahlung wurde in einer Metallröntgenröhre üblicher Konstruktion erzeugt. Kathode und Antikathode waren mit Schliff am eigentlichen Röhrenkörper befestigt und leicht auszuwechseln. Die Röhre war so dimensioniert worden, daß der Abstand Antikathode-Strahler möglichst klein war, um ein große Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung zu bekommen. Die Wellenlänge der Primärstrahlung ließ sich ändern durch Auswechseln der Antikathode, deren charakteristische  $K_\alpha$ -Linie, wie oben erwähnt, gefiltert als monochromatische Strahlung verwendet wurde. Die Röhrenspannung betrug zwischen  $19 \text{ kV}$  (bei  $\text{Cr}$ ) und  $27 \text{ kV}$  ( $\text{Mo}$ ), die Stromstärke  $30$ – $40 \text{ mA}$ . Diese hohe Belastung der Röhre machte es unmöglich, in dem in Frage kommenden Wellenlängengebiet weitere Elemente zu finden, die als Antikathode brauchbar gewesen wären.

## b) Filterung der Primärstrahlung

Um genügende Meßgenauigkeit zu erreichen, war es notwendig, mit möglichst intensiver Primärstrahlung zu arbeiten bei gleichzeitiger hoher Monochromasie. Dies wurde dadurch erreicht, daß die  $K_{\alpha}$ -Linie des jeweiligen Antikathodenmaterials mit der von P. A. Ross<sup>1)</sup> angegebenen Differenzmethode ausgefiltert wurde.

Die dabei verwendeten beiden Filter bestehen bekanntlich aus Elementen benachbarter Ordnungszahl, die so ausgewählt sind, daß ihre  $K$ -Absorptionsbandkanten in unmittelbarer Nähe rechts und links der zu filternden Linie liegen, und deren Dicke so abgepaßt ist, daß sie außerhalb dieses Gebietes gleich stark absorbieren.

Ein Nachteil der Methode ist, daß es oft schwer fällt, das geeignete Filtermaterial zu finden, denn um die Absorptionskurve der beiden Filter über einen größeren Wellenlängenbereich genau angleichen zu können, ist es nötig, daß beide Filter hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung gleichwertig sind. Für langwellige Strahlen kann es außerdem große Schwierigkeiten machen, homogene Schichten von der erforderlichen geringen Dicke herzustellen.

Aus letzterem Grunde wurde für die Cr-Strahlung ein Filter aus  $V_2O_5$  benützt, wie es H. Steenbeck<sup>2)</sup> beschrieben hat. Das  $V_2O_5$ -Pulver wird in Zaponlack aufgeschwemmt und auf eine Hg-Oberfläche ausgegossen. Mehrere der getrockneten dünnen Schichten werden dann zu einem dicken Filter vereinigt, das nur noch einige Prozent der  $K_{\alpha}$ -Strahlung durchläßt. Liegt die Betriebsspannung der Röhre nicht sehr viel über der Anregungsspannung von Cr, so wird, wie Steenbeck zeigt, die  $K_{\alpha}$ -Linie hinreichend ausgesiebt und es erübrigt sich eine Differenzmessung. Da bei dieser Arbeit die Röntgenröhre mit verhältnismäßig hoher Spannung (19 kV) betrieben wurde, kam der kurzwellige Teil des Bremsspektrums noch zur Wirkung. Um ihn auszuschalten wurde ein Aluminiumfilter mit dem Vanadiumfilter für den fraglichen Bereich abgeglichen. Von der gesamten  $K_{\alpha}$ -Strahlung wurden so etwa 5% ausgenützt.

Für die Kupferstrahlung wurden Folien aus Nickel und Eisen, je etwa 0,01 mm stark, als Filter benützt. Die Ausbeute an  $K_{\alpha}$ -Strahlung betrug hier 65%.

Die Strahlung der Mo-Antikathode wurde mit Flüssigkeitsfiltern ausgesiebt. Es dienten dazu konzentrierte Lösungen von Zirkonnitrat und Strontiumnitrat, die sich in Paraffintrögen mit Zelluloidfenstern befanden. Da sich die beiden Nitrate sehr leicht in Wasser lösen, kommt man mit einer Schichtdicke von 4 mm aus. Die durch die Wasserschicht verursachte Schwächung der Strahlung beträgt rund 50%. Von der gesamten Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung werden so noch etwa 25% ausgenützt.

## c) Fluoreszenzstrahler und Spektrometer

Die Primärstrahlung trifft nach dem Durchgang durch das Filter auf den Fluoreszenzstrahler, der in Gestalt einer Folie sich hinter Spalt 1 befindet. In dieser Anordnung diente der Fluores-

1) P. A. Ross, Journ. Opt. Soc. Amer. 16. S. 433. 1928.

2) H. Steenbeck, Ann. d. Phys. 87. S. 838. 1928.

zenzstrahler gleichzeitig als Eintrittsspalt des Spektrometers. Die günstigste Dicke der Folie war durch eine Überschlagsrechnung bestimmt worden, ebenso der günstigste Beobachtungswinkel für die Fluoreszenzstrahlung. Die bei der Messung verwendete Folie war  $2\text{ }\mu$  dick. Spalt 1 war  $0,9\text{ mm}$  breit. Der Winkel, den die zur Messung kommende Fluoreszenzstrahlung mit der Folie bildete, betrug etwa  $12^\circ$ ; die effektive Breite des Eintrittspalts war demnach  $0,2\text{ mm}$ . Kristall und Spitzenzähler waren durch ein Bleigehäuse abgeschirmt, um die Streustrahlung abzuhalten. Durch ein Fenster in der Bleiwand fällt ein Teil der Fluoreszenzstrahlung auf den Kalkspatkristall; die dort reflektierte Strahlung gelangt durch den ebenfalls  $0,2\text{ mm}$  breiten Spalt 2 in den Spitzenzähler. Zwischen dem Fenster und Spalt 2 ist noch eine kleine Bleiplatte angebracht zur Verminderung der störenden Streustrahlung.

Der Spitzenzähler arbeitete als Auslösezähler mit positiver Spitze. Er ist in dieser Schaltung für Röntgenstrahlen besonders empfindlich. Sein Eintrittsspalt ( $1 \times 10\text{ mm}$ ) war mit einem Zelluloidhäutchen von  $1\text{ }\mu$  Dicke abgeschlossen. Der Zähler war mit Argon von  $65\text{ cm Hg-Druck}$  gefüllt, so daß in dem empfindlichen Bereich des Zählers schätzungsweise  $75$  bis  $85\%$  der einfallenden Strahlung absorbiert wurden. Der spannungsunabhängige Zählbereich betrug  $50\text{ Volt}$  bei einer Arbeitsspannung von  $1200\text{ Volt}$ . Die Impulse wurden über einen Verstärker einem Zählwerk zugeleitet. Als Zählwerk wurde ein umgebautes Uhrwerk verwendet; sein Auflösevermögen betrug  $\frac{1}{55}\text{ Sek.}$  Zur Kontrolle konnte der Spitzenzähler außer an den Verstärker auch direkt an ein Fadenelektrometer gelegt werden.

### III. Messungen

#### a) Das Abgleichen der Filter

Um die notwendige Monochromasie der Primärstrahlung zu erreichen, mußten die Filterpaare genau abgeglichen werden. Dazu diente das in Fig. 2 unten angezeichnete zweite Spektrometer. Mit ihm konnte aus dem Kontinuum der Primärstrahlung eine beliebige Wellenlänge ausgesondert werden; die Filter wurden dann nacheinander in den Strahlengang gebracht und jeweils gemessen, wieviel Prozent der Strahlung sie noch durchließen. Das Abgleichen der Filter vollzog sich auf folgende Weise: Für beide Filter wurde zunächst der Absorptionsverlauf in dem in Frage kommenden Wellenlängenbereich bestimmt. Dann wurde das Filter, das zu wenig absorbierte, schräg gestellt, bis die Absorption für die Gebiete außerhalb der beiden Kanten für beide Filter gleich groß war. Bei

den Flüssigkeitsfiltern wurde entsprechend die Konzentration der Lösung geändert.

Die Filterpaare für die Mo- und Cu-Linie konnten sehr genau abgeglichen werden, so daß bei ihnen ein Meßfehler durch schlechte Monochromasie nicht in Frage kam. Bei der Filterung der Cr-Strahlung ergaben Kontrollversuche, in Übereinstimmung mit der Überlegung von Steenbeck, daß der eventuelle Fehler sicher kleiner als 1 % war.

Die mit der Rossschen Methode erreichbare Monochromasie genügt also den hier an sie gestellten Anforderungen. Der durch nicht ideale Monochromasie verursachte Fehler ist klein und kann gegenüber den übrigen, nicht zu vermeidenden Meßfehlern vernachlässigt werden.

#### b) Justierung des Spektrometers

Um genügende Intensitäten zu bekommen, war die Spaltbreite des Spektrometers möglichst groß gemacht worden. Da als Maß

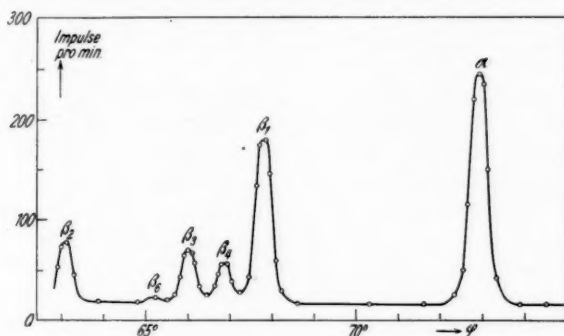


Fig. 4. Der langwellige Teil des Sn-L-Spektrums

der Linienintensität das Maximum der Kurve, nicht aber die Fläche genommen wurde, war es nur erforderlich, daß der Abstand der gemessenen Linien von den ihnen benachbarten größer als die einfache Linienbreite war. Zur Kontrolle der Spaltbreite wurde zunächst der in Frage kommende Teil des Spektrums durchgemessen (Fig. 4). Dabei bekam man gleichzeitig den Verlauf der Streustrahlung über das Spektrum, dessen Kenntnis für die spätere Korrektur notwendig war. Diese Messung wurde, um größere Intensitäten zu bekommen, noch mit ungefilterter Primärstrahlung ausgeführt. Da die Halbwertsbreite einer Linie etwa 100 Skt. betrug, konnten die Linienmaxima einwandfrei eingestellt werden. Die

Streustrahlung wurde bei den endgültigen Messungen an drei Stellen zwischen den Linien gemessen und der für die Linie interpolierte Betrag in Abzug gebracht.

### c) Messung der Linienintensitäten

Nach dem Abgleichen der Filter und dem Einstellen des Spektrometers konnten die eigentlichen Messungen durchgeführt werden. Die dabei erhaltenen Intensitäten für die drei Linien und die Streustrahlung an zwei Punkten zwischen den Linien sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Anzahl der durchschnittlich in der Minute registrierten Impulse

Wellenlänge der Primärstrahlung	Filter	Linienmaxima			Streustrahlung	
		$\alpha$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\varphi = 70^\circ$	$\varphi = 64^\circ$
2,285 ÅE (Cr)	Va	128	100,5	29	6,2	8,6
	Al	12	12	9,3	6,2	6,2
1,54 ÅE (Cu)	Ni	328	280	94	19,8	24
	Fe	104,5	88,5	33,6	11,2	12,6
0,71 ÅE (Mo)	Zr	32,6	28,6	17,2	7,8	8,0
	Sr	21,6	17,4	11,9	7,8	8,0

Die Zahl der Blindausschläge des Spitzenzählers betrug 5—7 in der Minute. In Tab. 1 sind diese von den Meßwerten noch nicht abgezogen. Wie man sieht, war die Intensität der Fluoreszenzstrahlung für die einzelnen Primärwellenlängen sehr verschieden. Dies war auf zwei Ursachen zurückzuführen: Einerseits war die Ausbeute an gefilterter  $K_\alpha$ -Strahlung bei den einzelnen Filterpaaren sehr verschieden (bei Cr nur 5%, bei Cu dagegen 65%); andererseits nimmt die Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung mit zunehmender Frequenz der anregenden Strahlung sehr rasch ab, denn der in der Folie absorbierte Anteil der Primärstrahlung (und damit auch angenähert die zu messende Fluoreszenzstrahlung) steigt mit rund  $\lambda^{2,6}$  an.

Die Größe der Streustrahlung war abhängig von der Durchlässigkeit der Filter. Bei den wenig absorbierenden Filtern der Cu-Strahlung war die Streustrahlung verhältnismäßig intensiv, bei den dickeren Filtern für Chrom dagegen schon sehr gering. Bei Benützung der Flüssigkeitsfilter mit 4 mm-Wasserschicht war die Streustrahlung nicht mehr meßbar.

## d) Korrekturen

Die Werte der Tab. 1 sind noch unkorrigiert. Es mußte zunächst das endliche Auflösungsvermögen des Registrierwerks berücksichtigt werden. Eine weitere Korrektur war nötig für die Absorption im Fluoreszenzstrahler. Bei verschiedener Wellenlänge der Primärstrahlung kommt die Fluoreszenzstrahlung aus verschiedener Tiefe des Strahlers. Da nun die L-Linien auf ihrem Weg im Strahler verschieden stark absorbiert werden, muß diese verschiedene „mittlere Entstehungstiefe“ berücksichtigt werden.

Für die verschiedene Absorption der Linien in der Luftstrecke sowie für den Reflexionskoeffizienten des Kristalls war eine Korrektur nicht nötig, da für die Auswertung der Messung nur die Änderung des Linienverhältnisses maßgebend war. Aus diesem Grunde fiel auch beim Spitzenzähler eine Korrektur für die Absorption im empfindlichen Bereich weg.

## e) Meßgenauigkeit, Fehlerquellen

Die Meßgenauigkeit ist bei Verwendung einer Differenzmethode in erster Linie bedingt durch das Größenverhältnis Differenz: Einzelmessung. Es mußte deshalb angestrebt werden, dieses Verhältnis möglichst günstig zu gestalten. Erreicht wurde dies einerseits durch hohe Betriebsspannung der Röntgenröhre, um die charakteristische Strahlung der Antikathode gegenüber der Bremsstrahlung intensiver zu bekommen, und durch geeignete Dimensionierung der Filter, andererseits durch weitgehende Unterdrückung der Streustrahlung. Bei der Messung mit der Mo-Linie waren die Intensitäten allerdings sehr schwach, für die  $\beta_3$ -Linie nur etwa das Doppelte der Blindausschläge des Zählers, und deshalb die Differenz im Verhältnis zu den Einzelmessungen klein (etwa 15%). Wesentlich günstiger lag das Verhältnis bei Cu und Cr (50–80%). Die Verhältniswerte der einzelnen Linien von Mo und Cr sind deshalb in den folgenden Tabellen stets auf die von Cu bezogen, als die am genauesten bestimmten Werte.

Da es die Art der Methode nicht ohne weiteres gestattet, den mittleren Gesamtfehler aus den einzelnen Fehlermöglichkeiten zu berechnen, wurde die Meßgenauigkeit aus der Streuung der Einzelmessungen nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Dadurch wird sowohl der statistische Fehler erfaßt als auch alle eventuellen Fehler durch Schwankungen in der Apparatur. Der mittlere Fehler für das Intensitätsverhältnis zweier Linien war demnach 5% bei Mo, 2% bei Cu und 2,5% bei Cr.

## IV. Die Meßergebnisse und deren Auswertung

## a) Relative Linienintensitäten

Die Werte für die gemessenen relativen Intensitäten der 3 Linien  $L_\alpha$ ,  $L_{\beta_1}$  und  $L_{\beta_2}$  der Zinn-Fluoreszenzstrahlung sind in Tab. 2 angegeben. Sie sind auf die  $\alpha$ -Linie als die durchschnittlich stärkste Linie bezogen und mit den auf S. 579 erwähnten Korrekturen versehen.

Tabelle 2

Die relativen Intensitäten der Linien  $L_{\beta_2}$ ,  $L_{\beta_1}$  und  $L_\alpha$  von Sn, bezogen auf die  $\alpha$ -Linie

Wellenlänge der Primärstrahlung	$\beta_2$ ( $L_{\beta_2}$ )	$\beta_1$ ( $L_{\beta_1}$ )	$\alpha$ ( $L_{\alpha}$ )
2,285 ÅE (Cr)	14,7	74,5	100
1,54 ÅE (Cu)	21,4	82,5	100
0,71 ÅE (Mo)	48	101,5	100

Man sieht, daß mit abnehmender Wellenlänge der anregenden Strahlung, also mit zunehmendem Abstand von den  $L$ -Kanten, die Intensität der  $\beta_1$ -Linie ( $L_{\beta_1}$ ) und besonders die der  $\beta_2$ -Linie ( $L_{\beta_2}$ ) gegenüber der  $\alpha$ -Linie ( $L_{\alpha}$ -Niveau) zunimmt. Aus diesem Gang der relativen Linienintensitäten läßt sich nun die Änderung des Teilabsorptionsverhältnisses ersehen.

## b) Verhältnis der Teilabsorptionen

Um das Verhältnis der Teilabsorptionen selbst zu bekommen, bedarf es noch folgender Überlegung:

Die Intensität  $I$  einer Linie können wir dem Teilabsorptionskoeffizienten  $\tau_I$ ,  $\tau_{II}$ ,  $\tau_{III}$  des betreffenden Niveaus proportional setzen. Es ist demnach  $I_\alpha \sim \tau_{III}$ ,  $I_{\beta_1} \sim \tau_{II}$  und  $I_{\beta_2} \sim \tau_I$ . Entsprechend gilt für das Verhältnis der Linien:

$$\frac{I_\alpha}{I_{\beta_1}} = c_1 \frac{\tau_{III}}{\tau_{II}} \quad \text{und} \quad \frac{I_{\beta_2}}{I_{\beta_1}} = c_2 \frac{\tau_{II}}{\tau_I}.$$

Dabei sind die Faktoren  $c_1$  und  $c_2$  Konstanten, in welchen die Koeffizienten der Fluoreszenzausbeute und eine Apparaturkonstante enthalten sind.

Nun kennen wir einerseits aus den Messungen z. B. das Verhältnis  $I_\alpha : I_{\beta_1}$  bis in die Nähe der  $L$ -Kanten, andererseits aus der Größe der Absorptionssprünge an den Kanten selbst das Verhältnis  $\tau_{III} : \tau_{II}$ . Extrapoliert man daher den Wert  $I_\alpha / I_{\beta_1}$  für den Bereich der Kanten, so läßt sich dadurch der Faktor  $c_1$  und in entsprechender Weise auch der Faktor  $c_2$  bestimmen, und damit



auch das Verhältnis der Teilabsorptionen aus den gemessenen Linienintensitäten.

Da sich das Linienintensitätsverhältnis ziemlich gleichmäßig ändert, kann die Extrapolation ohne große Unsicherheit durchgeführt werden. Die nach Fig. 5 für die mittlere L-Kante ( $L_{II}$ ) extrapolierten Intensitäten haben das Verhältnis:

$$(I) \quad I_{\beta_3} : I_{\beta_1} : I_{\alpha} = 11,5 : 67 : 100.$$

Der Berechnung des Teilabsorptionsverhältnisses, ebenfalls für die  $L_{II}$ -Kante, wurden die von Kellström<sup>1)</sup> für die L-Sprünge von Silber gemessenen Werte zugrunde gelegt. Da Kellström eine Änderung des Teilabsorptionsverhältnisses im Gebiet zwischen den Kanten vernachlässigt, können die Werte, die er für den Sprung an der  $L_I$ - und  $L_{III}$ -Kante bekommt, ohne Korrektur auch für die  $L_{II}$ -Kante benutzt werden. Man erhält so für die  $L_{II}$ -Kante das Verhältnis

$$\tau_{III} : \tau_{II} : \tau_I = 2,17 : 1,49 : 1,165.$$

$\tau_I$  ist hier natürlich nur eine Hilfsgröße, die tatsächlich nicht existiert.

Aus den Gleichungen (I) und (II) ist nun die Bestimmung der Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  möglich und damit die Umrechnung der Meßwerte in das Teilabsorptionsverhältnis. Letzteres ist aus Tab. 3 ersichtlich. Die Werte sind zwecks besserer Übersicht in Prozenten der gesamten L-Absorption angegeben.

Tabelle 3

Das Verhältnis der Teilabsorptionen in Prozent der gesamten L-Absorption

Wellenlänge der Primärstrahlung	$L_I$ Niveau	$L_{II}$ Niveau	$L_{III}$ Niveau
2,285 ÅE (Cr)	27,9	31,4	40,7
1,54 ÅE (Cu)	34,6	30,0	35,4
0,71 ÅE (Mo)	52,3	24,4	23,3

1) G. Kellström, Ztschr. f. Phys. 44. S. 269. 1927.

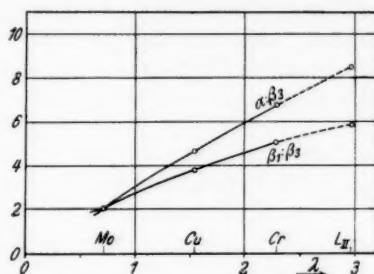


Fig. 5. Das Intensitätsverhältnis der Linien  $\alpha : \beta_3$  und  $\beta_1 : \beta_3$

## c) Absolutwerte der Teilabsorptionen

Um die Absolutwerte der Teilabsorptionen angeben zu können, muß auch die  $L$ -Gesamtabsorption der Größe nach bekannt sein. Diese läßt sich aus der Absorptionskurve aber wiederum nur für das Gebiet der Kanten angeben. Wir können aber, wie oben erwähnt, und wie dies auch in Fig. 1 angedeutet ist, die plausible Annahme machen, daß die Kurve der  $M$ -Absorption in Fig. 1 für Wellenlängen kleiner als die  $L_{III}$ -Kante weiterhin geradlinig verläuft,

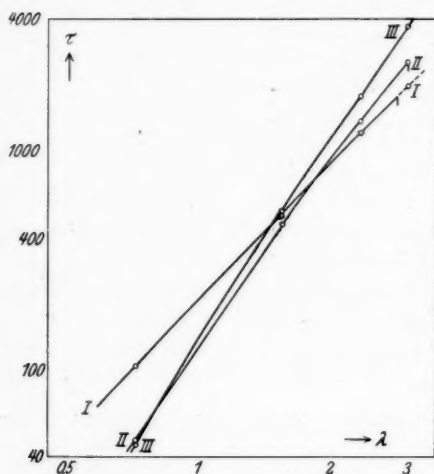


Fig. 6. Die Teilabsorptionen der 3  $L$ -Niveaus von Sn

d. h. das Verhältnis der Absorption in der  $M$ - und  $L$ -Schale konstant ist. Da dieses Verhältnis etwa 1:4,5 ist, also der Hauptanteil der Absorption auf die  $L$ -Schale entfällt, beeinflussen etwaige Abweichungen von der angenommenen Geraden das Ergebnis wenig. Den unter dieser Annahme berechneten Verlauf der einzelnen Teilabsorptionen der drei  $L$ -Niveaus zeigt Fig. 6. Man sieht, daß im Bereich der Kanten ( $\lambda \sim 3$  Å) das  $L_{III}$ -Niveau relativ am meisten zur Absorption beiträgt, das  $L_I$ -Niveau am wenigsten. Für eine Wellenlänge von 1,5 Å ist die Absorption in allen drei Niveaus etwa gleich groß. Entfernt man sich noch weiter von den Kanten, so dreht sich endlich das Verhältnis um, und bei einer Wellenlänge von 0,7 Å ist die Teilabsorption im  $L_I$ -Niveau schon bedeutend größer als in einem der beiden anderen.

Die durch die Meßpunkte gelegten Kurven ergeben im logarithmischen Maßstab angenähert Gerade. Nun läßt sich bekanntlich der Gesamtabsorptionsverlauf darstellen durch die empirische Gleichung

$$\tau = C \cdot \lambda^n.$$

Bei der Darstellung im logarithmischen Maßstab ergibt sich  $n$  aus der Neigung der Absorptionskurve, und wir können so auch für die Teilabsorptionen diesen Exponenten bestimmen; es wird

$$n_I = 2,05, \quad n_{II} = 2,8, \quad n_{III} = 3,05,$$

während der Exponent für die Gesamtabsorption  $n_{L+M} = 2,64$  ist. In der Absorptionskurve der Fig. 1 müßte diese Verschiedenheit der Exponenten dadurch zum Ausdruck kommen, daß die Kurvenäste zwischen den Kanten  $L_I L_{II}$  und  $L_{II} L_{III}$  etwas steiler verlaufen als die Geraden zwischen  $K L_I$  und  $L_{III} M$ . Kellström hat dies bei der Bestimmung der  $L$ -Absorptionssprünge von Ag nicht berücksichtigt; er benützt für sämtliche Kurvenäste den Wert  $n = 2,6$ . Seine Werte können aus diesem Grunde noch mit einem Fehler behaftet sein. Bei den auf die  $L_{II}$ -Kante extrapolierten Werten würde sich dies dadurch äußern, daß der Wert für  $\tau_{II}$  zu klein,  $\tau_I$  und  $\tau_{III}$  aber zu groß angesetzt ist<sup>1)</sup>.

Sowohl Tab. 3 als auch Fig. 5 geben die Verhältnisse nur noch qualitativ wieder, da die Größe der  $L$ -Sprünge noch nicht hinreichend genau bekannt ist. Kellström gibt den bei der Bestimmung der  $L$ -Sprünge möglichen Fehler mit 5% an. Dies ergibt aber bei der Umrechnung auf das Teilabsorptionsvermögen bei den betreffenden Werten einen möglichen Fehler von bis zu 20%. Im Verhältnis dazu ist der durch die Extrapolation verursachte Fehler klein; er kann wohl im ungünstigsten Fall bis zu 6% betragen.

#### d) Vergleich mit der Theorie

Das Verhältnis der Teilabsorptionen in den Niveaus  $L_{II} + L_{III}$  zu der Absorption im  $L_I$ -Niveau hat Schur<sup>2)</sup> theoretisch berechnet. Nach der Theorie ergibt sich für den Verlauf von  $\frac{L_{II} + L_{III}}{L_I}$  eine Gerade, die zusammen mit dem aus den Messungen abgeleiteten Verlauf in Fig. 7 dargestellt ist. Zum Vergleich beider Kurven ist folgendes zu sagen: für den absoluten Betrag der Meßwerte, d. h. die Neigung der Kurve, ist das Verhältnis der Teilabsorptionen an den Kanten (Punkt  $P$ ) maßgebend. Dieses Verhältnis ist, wie

1) Nach den obigen Messungen beträgt der Fehler, der durch das Parallelsetzen der Kurvenäste verursacht wird, 2–3%. Er ist also klein gegenüber dem möglichen Gesamtfehler von 5%.

2) G. Schur, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 433. 1930.

Küstner<sup>1)</sup> durch Messung der  $L$ -Sprünge an einer Reihe von Elementen nachgewiesen hat, von der Ordnungszahl abhängig, was in der Formel von Schur nicht zum Ausdruck kommt. Hinsichtlich der Absolutwerte ist also ein Vergleich mit der Theorie nicht möglich; hiervon abgesehen aber müssen bei Gültigkeit der Theorie die Meßpunkte auf einer Geraden, wenn auch mit anderer Neigung, liegen. Diese Forderung ist, wie Fig. 7 zeigt, in guter Näherung erfüllt.

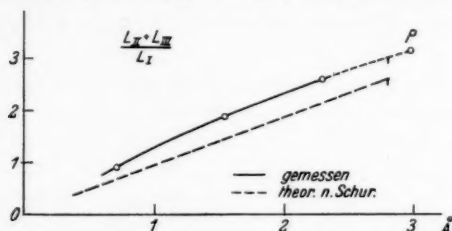


Fig. 7. Das Verhältnis der Teilabsorptionen  $\frac{L_{II} + L_{III}}{L_I}$

Dies kommt deutlicher zum Ausdruck, wenn man nicht das Verhältnis  $\frac{L_{II} + L_{III}}{L_I}$  selbst, sondern die Änderung dieses Verhältnisses mit der anregenden Wellenlänge betrachtet, zumal dann die Unsicherheit, die durch die Bestimmung der Absorptionssprünge und durch die Extrapolation auftreten kann, weitgehend fortfällt. Wie die in Tab. 4 zusammengestellten Werte zeigen, stimmen hier die theoretisch berechneten und die experimentell bestimmten Größen sehr gut überein<sup>2)</sup>.

1) H. Küstner, Phys. Ztschr. **33**, S. 46. 1932.

2) Nach Einreichung meiner Arbeit wurde eine Untersuchung von Küstner und Arends (Ann. d. Phys. [5] **22**, S. 443. 1935) veröffentlicht, die sich zum Teil mit der gleichen Fragestellung beschäftigt. Küstner und Arends messen die Intensität der  $L$ -Fluoreszenzstrahlung mehrerer Elemente (zwischen Ta und Bi) bei Anregung durch Primärstrahlung verschiedener Wellenlängen. Sie haben jedoch im Gegensatz zu meinen Messungen die  $L$ -Strahlung nicht spektral zerlegt, sondern summarisch in einer Ionisationskammer gemessen. Die Auswertung der Messungen und weitere Schlußfolgerungen erfordern deshalb einen recht umständlichen und schwer zu überblickenden Rechenapparat.

Küstner und Arends finden für die obige Größe  $G$  an den  $L$ -Kanten bei Pt und Ir einen etwa doppelt so großen Wert, wie theoretisch nach Schur zu erwarten wäre. Dies ist gemäß dem oben Gesagten mit meinen Messungen verträglich und nicht im Widerspruch mit der Theorie. Mit abnehmender Wellenlänge finden jedoch Küstner und Arends für  $G$  zunächst einen schwachen Anstieg mit einem Maximum bei etwa 0,6 ÅE (die  $L$ -Kanten liegen bei rund 0,9 ÅE) und erst anschließend einen verhältnismäßig steilen Abfall. Es ist schwer zu übersehen, ob nicht das Auswertungsverfahren Unsicherheiten

Tabelle 4

Die Änderung des Teilabsorptionsverhältnisses

$$G = \frac{L_{II} + L_{III}}{L_I}$$

mit der Wellenlänge der anregenden Strahlung

	Experimentell	Theoretisch
$G_{Cu} : G_{Mo} \dots$	$2,06 \pm 0,1$	2,12
$G_{Cr} : G_{Cu} \dots$	$1,38 \pm 0,08$	1,47

## e) Vergleich mit früheren Messungen

Aus den Arbeiten von Skinner und Alexander (a. a. O.), die dieselbe Methode benützt haben, ergibt sich ebenfalls eine relative Zunahme der Absorption im L-Niveau gegen kleinere Wellenlängen. In beiden Arbeiten werden aber nur die Intensitäten der  $\beta_3$ - und  $\beta_2$ -Linie verglichen, die den Niveaus  $L_I$  und  $L_{III}$  entsprechen; das  $L_{II}$ -Niveau bleibt unberücksichtigt.

Skinner untersuchte die Fluoreszenzstrahlung von Cer ( $Z = 58$ ). Als Antikathodenmaterial benützte er Cu, Mo und Ag. Die photographisch gemessenen Intensitäten konnten aber nur für die Cu-Messung genau bestimmt werden, während sie für Ag und Mo geschätzt sind. Wegen ungenügender Monochromasie und den sehr geringen Intensitäten ist das Ergebnis seiner Messung daher nur qualitativ zu werten.

Alexander regte die Fluoreszenzstrahlung von Silber mit gefilterter Bremsstrahlung von verschiedener mittlerer Wellenlänge an. Die Genauigkeit seines Ergebnisses gibt Alexander mit 20% an. Beim Vergleich seines Wertes mit der Schurschen Theorie nimmt er das Verhältnis  $L_{II} : L_{III}$  als konstant an, da er keine Linie des  $L_{II}$ -Niveaus gemessen hat. Dies ist aber, wie die vorliegende Arbeit zeigt, nicht zugänglich.

Immerhin stimmen die Ergebnisse beider Arbeiten bei Berücksichtigung der möglichen Fehler auch der Größe nach mit dem Ergebnis der eigenen Messung überein.

## V. Die Ausbeute an L-Fluoreszenzstrahlung bei Zinn

Im Anschluß an die Untersuchung der Teilabsorptionsverhältnisse wurde noch die L-Fluoreszenzausbeute für den Zinnstrahler größenordnungsmäßig bestimmt. Über die Ausbeutekoeffizienten der L-Fluoreszenzstrahlung mit sich bringt, die diesen merkwürdigen Verlauf vortäuschen. Das gleiche Bedenken besteht dann gegen den von Küstner und Arends hieraus abgeleiteten, ebenfalls recht merkwürdigen Verlauf von  $\tau_M$  für  $\lambda < \lambda_L$ . Solange dieser nicht durch einfachere und klarere Messungen belegt ist, ist die obige Annahme über den Verlauf von  $\tau_M$  zweifellos plausibler.

reszenzstrahlung ist bis jetzt noch sehr wenig bekannt. Es existieren nur 2 Messungen von Auger<sup>1)</sup> für die Edelgase Kr und X und 2 weitere Messungen von G. v. Hevesy und E. Alexander<sup>1)</sup> für Zr und Nd. Dabei sind die aus Nebelkammeraufnahmen gewonnenen Werte von Auger ziemlich unsicher. Nimmt man als wahrscheinlich an, daß der Nutzeffekt für die einzelnen Niveaus verschieden groß ist, so kann man allerdings, entsprechend der Definition des Nutzeffekts, streng genommen nicht von einem Nutzeffekt der gesamten *L*-Fluoreszenzstrahlung sprechen. Denn aus der Wellenlängenabhängigkeit des Teilabsorptionsverhältnisses ergibt sich für den Fall, daß die einzelnen Niveaus verschiedene Ausbeutekoeffizienten haben, auch eine, wenn auch wohl geringe Wellenlängenabhängigkeit eines Nutzeffekts  $\eta_L$  für die gesamte *L*-Strahlung<sup>2)</sup>.

Mit der hier verwendeten Apparatur ist eine direkte Bestimmung der Fluoreszenzausbeute nicht möglich, da sie nur relative Intensitäten zu messen gestattet. Sie läßt sich aber indirekt bestimmen, indem man, bei Anregung durch Primärstrahlung gleicher Wellenlänge und Intensität, die Intensität der *L*-Fluoreszenz von Sn vergleicht mit der Intensität der *K*-Fluoreszenz eines Elementes, welches so ausgewählt ist, daß seine *K*-Strahlung im gleichen Wellenlängengebiet liegt wie die *L*-Strahlung von Sn. Geeignet ist als Vergleichselement Ca, mit den Wellenlängen  $K_\alpha = 3,35 \text{ \AA}$ ,  $K_\beta = 3,08 \text{ \AA}$ .

Als Strahler dienten für diese Messung keine Folien, sondern massive Metallstücke, die hinter Spalt 1 angebracht werden konnten.

Für die Bestimmung des Ausbeutekoeffizienten von Zinn wurden erst die stärksten *L*-Linien ( $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ) bei Anregung mit monochromatischer Strahlung (Cu- $K_\alpha$ ) gemessen und daraus auf die Gesamtintensität der *L*-Fluoreszenzstrahlung geschlossen. Die nicht gemessenen Linien wurden entsprechend den von Jönsson<sup>3)</sup> für Ag bestimmten Intensitäten in Anrechnung gebracht. Daraufhin wurde an die Stelle des Sn-Strahlers ein solcher aus Calcium gebracht und

1) G. v. Hevesy u. E. Alexander, Naturwissensch. 19. S. 825. 1931; P. Auger, Ann. de Physique 6. S. 183. 1926.

2) Will man aber den Nutzeffekt für die einzelnen Niveaus getrennt bestimmen, so ergibt sich noch folgende Schwierigkeit: Die auf dem  $L_I$ - und  $L_{II}$ -Niveau endigenden  $L_\gamma$ -Linien können im  $L_{III}$ - und teilweise auch im  $L_{II}$ -Niveau desselben Atoms wieder absorbiert werden. Dadurch wird für das  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Niveau ein zu hoher Nutzeffekt vorgetäuscht. Eine Korrektur ist aber, da über die innere Absorption der Fluoreszenzstrahlung bisher nichts bekannt, nicht möglich. Die Erscheinung wird sich besonders bei kleinem Nutzeffekt bemerkbar machen.

3) A. Jönsson, Ztschr. f. Phys. 46. S. 383. 1928.

unter sonst gleichen Bedingungen die Intensität der Ca-K-Strahlung gemessen. Die Fluoreszenzausbeutekoeffizienten verhalten sich dann wie die Intensitäten der Ca-K-Strahlung und der Sn-L-Strahlung. Aus dem von M. Haas<sup>1)</sup> für Ca bestimmten Wert  $u_K = 0,15$  ergibt sich der Nutzeffekt der Sn-L-Strahlung zu  $u_L = 0,12$ .

Korrigiert war dabei die Absorption im Fluoreszenzstrahler und in der Luftstrecke. Unberücksichtigt dagegen blieb die Absorption im Spitzenzähler. Die Genauigkeit wird auf 20% geschätzt.

Die Spalte 1 der Tab. 5 gibt eine Zusammenstellung der bisher gemessenen Werte<sup>2)</sup>.

Tabelle 5  
L-Fluoreszenzausbeutekoeffizienten

Element und Ordnungszahl	Kr (36)	Zr (40)	Sn (50)	X (54)	Nd (60)
$u_L$ exper. . . . .	0,13	0,06	0,12	0,25	0,29
Beobachter . . .	Auger	v. Hevesy u. Alexander	Schwarz	Auger	v. Hevesy u. Alexander
$u_L$ theor. . . . .	0,03	0,05	0,14	0,21	0,30

Der Nutzeffekt der L-Fluoreszenzstrahlung steigt, ähnlich wie der der K-Strahlung, mit der Ordnungszahl an, ist aber für dasselbe Element jeweils wesentlich kleiner. Den Nutzeffekt der K-Fluoreszenzstrahlung hat G. Wentzel<sup>3)</sup> theoretisch berechnet zu

$$u_K = \frac{(Z-1)^4}{a + (Z-1)^4}$$

( $Z$  = Ordnungszahl,  $a$  = const); mit den experimentell gemessenen Werten deckt sich diese Kurve, wenn man, wie dies Haas zeigt, die Konstante  $a = 0,8 \cdot 10^6$  setzt. Da nun für die Größe des Nutzeffekts direkt nicht die Ordnungszahl, sondern die Frequenz der Strahlung maßgebend ist, ersetzt man besser  $(Z-1)$  durch  $\sqrt{\nu}$  und erhält so die Gleichung

$$u = \frac{\nu^2}{a' + \nu^2}$$

In dieser Form gibt die Wentzelsche Gleichung auch den Verlauf des Nutzeffekts für die L-Fluoreszenzstrahlung, soweit er durch die in Tab. 5 angegebenen Werte bekannt ist, in guter Annäherung wieder (vgl. Tab. 5, Spalte 2!).

1) M. Haas, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 473. 1932.

2) Neuerdings haben Küstner und Arends in der oben (Fußnote S. 584) angeführten Arbeit auch die L-Fluoreszenzausbeute für verschiedene Elemente bestimmt. Hinsichtlich der Zuverlässigkeit dieser Werte gelten jedoch die schon oben erwähnten Bedenken.

3) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 43. S. 524. 1927.



## Zusammenfassung

Es wird für die drei  $L$ -Niveaus von Zinn der Verlauf der Teilabsorptionen quantitativ untersucht.

Zu diesem Zweck wird die durch monochromatische Primärstrahlung angeregte Fluoreszenzstrahlung von Sn spektral zerlegt und das Intensitätsverhältnis dreier Linien, die je einem der drei Niveaus angehören, bestimmt; als Primärstrahlung dient die mit einer Differenzmethode ausgefilterte  $K_{\alpha}$ -Linie von Cr, Cu und Mo.

Die gemessene Änderung der relativen Linienintensitäten entspricht der Änderung des Teilabsorptionsverhältnisses. Unter Benützung der aus anderen Untersuchungen bekannten Größe der Sprünge an den  $L$ -Kanten und einer Annahme über den Verlauf der Absorption in der  $M$ -Schale läßt sich die absolute Größe der Teilabsorptionen angeben.

Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Teilabsorptionsverhältnisses von der Wellenlänge der anregenden Strahlung, derart, daß mit zunehmender Entfernung von den Kanten, also mit abnehmender Wellenlänge der Primärstrahlung, die Absorption im  $L_I$ -Niveau relativ zunimmt, im  $L_{II}$ - und besonders im  $L_{III}$ -Niveau dafür geringer wird.

Mit der Theorie von Schur stimmen die gemessenen Werte gut überein.

Der Fluoreszenzausbeutekoeffizient für die Zinn- $L$ -Strahlung wird nebenbei größenordnungsmäßig bestimmt zu  $u_L = 0,12$ .

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Kulenkampff im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Geheimrat Zenneck, danke ich für seine Unterstützung durch Überlassung der Hilfsmittel. Herrn Prof. Kulenkampff bin ich für wertvolle Ratschläge und Anregungen zu besonderem Dank verpflichtet. Ferner habe ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken, welche die bei den Messungen benutzte Stabilvoltanlage schon früher dem Institut zur Verfügung gestellt hat.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1935.

(Eingegangen 7. Juli 1935)